

UNIVERSITÉ DE GENÈVE
Laboratoire de Chimie minérale,
de Chimie analytique et de Microchimie

FACULTÉ DES SCIENCES
Professeur P.-E. Wenger

COULOMÉTRIE DU DICHROMATE

THÈSE

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences chimiques

par

Pierre ZWAHLEN

de La Chaux-de-Fonds (Suisse)

Ingénieur-chimiste diplômé de l'Université de Genève

Thèse N° 1261

Editions Médecine et Hygiène

GENÈVE

1956

UNIVERSITÉ DE GENÈVE
Laboratoire de Chimie minérale,
de Chimie analytique et de Microchimie

FACULTÉ DES SCIENCES
Professeur P.-E. Wenger

COULOMÉTRIE DU DICHROMATE

THÈSE

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences chimiques

par

Pierre ZWAHLEN

de La Chaux-de-Fonds (Suisse)

Ingénieur-chimiste diplômé de l'Université de Genève

Thèse N° 1261



Editions Médecine et Hygiène
GENÈVE
1956

*La Faculté des sciences, sur le préavis de Monsieur le professeur
D. Monnier, autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer
d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.*

Genève, le 3 juillet 1956.

Le doyen :

Edouard PAREJAS

THÈSE N° 1261

Qu'il me soit permis de remercier ici Monsieur le Professeur Paul-E. Wenger pour la bienveillance et l'intérêt qu'il m'a témoignés et d'exprimer ma gratitude à Monsieur le Professeur Denys Monnier pour ses conseils et son aide au cours de ce travail.

Mes remerciements vont aussi à la Maison « Metrohm A. G. » à Herisau dont le coulomètre type E 211, qu'elle nous prêta gracieusement, nous a permis de mener à chef ce travail.

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA CHÈRE MÈRE

A MON BEAU-PÈRE, M. A. BOURQUIN

TABLE DES MATIERES

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE	6
INTRODUCTION	7
CHAPITRE PREMIER	
<u>Oxydation anodique du chrome trivalent en chrome hexavalent</u>	8
CHAPITRE DEUX	
<u>Oxydation anodique du chrome métallique en chrome hexavalent</u>	12
I Etude de l'oxydation par les courbes de polarisation	12
II Dosage du chrome hexavalent	14
III Préparation du chrome hexavalent par électrolyse de chromes de provenances diverses	15
IV Etablissement du bilan d'électrolyse du chrome métallique	18
V Théorie de Grube sur le comportement anodique du chrome	22
VI Discussion de la théorie de Grube	24
CHAPITRE TROIS	
<u>Adaptation de l'électrolyse anodique du chrome métallique à la coulométrie du bichromate</u>	27
I Examen des conditions d'adaptation	27
II Etalonnage de l'anode de chrome	30
CHAPITRE QUATRE	
<u>Application de la coulométrie bichromatométrique à quelques dosages</u>	32
I Dosage coulométrique du fer bivalent par le bichromate	32
II Vérification de l'hypothèse formulée au sujet de l'oxydation en ions H^+ de H_2 contenu dans les électrodes Pt-Cr	35
Application de cette étude au dosage de l'hydrogène inclus dans le chrome électrolytique	40
CHAPITRE CINQ	
<u>Etude du dosage de petites quantités de chrome trivalent en présence de bichromate</u>	41
I Introduction	41
II Quelques essais de dosage du chrome trivalent	42
III Dosage du chrome trivalent oxydé par le cérium tétravalent, en excès. Retour par le nitrite de sodium.	43

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

- (I) Tutundjic Analyt.Chim.Acta 8, 168 (1953)
- (2) Bishop-Packman Analyst 79, 251 (1954)
- (3) Greuter Mitt.Lebensm.Unters.Hyg. 44, 201 (1953)
- (4) Mc Nevin Sympos.I23^o meet.Amer.Chem.Soc. (1953)
- (5) De Ford Anal.Chem. 26, 137 (1954)
- (6) Cruse Angew.Chem. 65, 232 (1953)
- (7) Cooke-Furman Anal.Chem. 22, 896 (1950)
- (8) Meites Anal.Chem. 24, 1057 (1952)
- (9) Grube-Heidinger-
Schlecht Z.Elektrochem. 32, 70 (1926)
- (10) Kuessner Z.Elektrochem. 16, 767 (1910)
- (11) Englis-Wollerman Anal.Chem. 24, 1983 (1952)
- (12) Issa-Abdul Azim Analyt.Chim.Acta 12, 92 (1955)
- (13) Hahn Angew.Chem. 40, 351 (1927)
- (14) Willard-Young J.Amer.Chem.Soc. 51, 139 (1929)
- (15) Willard-Young Trans.Electrochem.Soc. 67, 347 (1935)
- (16) Young Met.Clean.Finish 8, 397 (1936)
- (17) Snavelly-Faust J.Electrochem.Soc. 97, 99 (1950)
- (18) Hütig-Brodkorb Z.anorg.allg.Chem. 144, 341 (1925)
- (19) Potter-Lukens Amer.Inst.Mining Met.Engrs 15, N° 1

INTRODUCTION

Le développement spectaculaire des méthodes coulométriques prouve tout l'intérêt que les analystes modernes portent à ces dosages. Il existe plusieurs types de coulométries. Mais la seule méthode pratique, au point de vue analytique, est la coulométrie à courant constant qui fait généralement intervenir une réaction de deuxième ordre.

Il ne nous est pas possible de reporter ici l'extraordinaire floraison des méthodes coulométriques de deuxième ordre. Des revues récentes en rendent un compte fidèle (1) à (6). Son principe est le suivant : Le corps à doser est oxydé, réduit ou neutralisé par un ion intermédiaire formé sur l'électrode au cours d'une réaction primaire. Cet agent intermédiaire peut être p.ex. le Fe^{+3} qui, en concentration suffisante, se réduit sur la cathode avec un rendement de courant de 100 %. Le Fe^{+2} formé peut réduire du $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-}$ MnO_4^{-} , etc. Après cette réaction secondaire le Fe^{+3} se régénère et le cycle recommence. Ici le courant est maintenu constant et le Fe^{+3} , en raison de sa grande concentration, se réduit seul à la cathode en lui imprimant un potentiel constant. La fin de la réaction est signalée comme en volumétrie par des indicateurs colorés, par potentiométrie, ampérométrie ou colorimétrie. Le calcul du nombre de coulombs écoulés s'effectue simplement par le produit du courant par le temps d'électrolyse.

Actuellement presque toutes les solutions titrées utilisées en volumétrie peuvent être préparées coulométriquement :

Ions H^{+} et OH^{-} pour les neutralisations.

Les oxydants : Cl_2 , Br_2 , I_2 , Ce^{+4} , MnO_4^{-} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{+3}$.

Les réducteurs : Fe^{+2} , Cu^{+} , Ti^{+3} , Ur^{+4} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{+4}$.

Par précipitation : Ag^{+} .

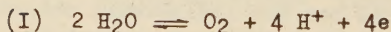
L'étude de la préparation du $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ par électrolyse et son application à la coulométrie m'ont paru fournir un sujet digne d'une thèse, dont le résultat pouvait paraître quelque peu hasardeux mais dont l'étude apporterait certainement des constatations intéressantes.

CHAPITRE PREMIER

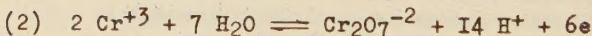
OXYDATION ANODIQUE DU CHROME TRIVALENT EN CHROME HEXAVALENT

En volumétrie, l'emploi du bichromate comme réactif oxydant doit se faire en milieu très acide (pH inférieur à 2) afin que son potentiel d'oxydation (env. 1 volt) et sa vitesse de réaction soient suffisants.

Avant d'envisager l'oxydation du Cr^{+3} en Cr^{+6} il faut savoir si cette opération est théoriquement réalisable. En oxydant le Cr^{+3} sur une anode de Pt, en milieu H_2SO_4 , trois oxydations sont possibles. Pour calculer leur potentiel d'oxydation nous admettons, en première approximation, que ces réactions sont réversibles et nous leur appliquons l'équation de Nernst. En réalité elles sont lentes et se produisent assez loin de l'équilibre, avec une surtension notable. (Ces calculs ne permettant qu'une évaluation grossière du potentiel d'oxydation, nous avons utilisé, dans la formule de Nernst, le coefficient 0,06 au lieu de 0,058 à 20°C).



$$E = E_0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{\text{O}_2} (a_{\text{H}^+})^4}{(a_{\text{H}_2\text{O}})^2} = 1,23 - 0,06 \text{ pH} + \text{surtension } \text{O}_2$$



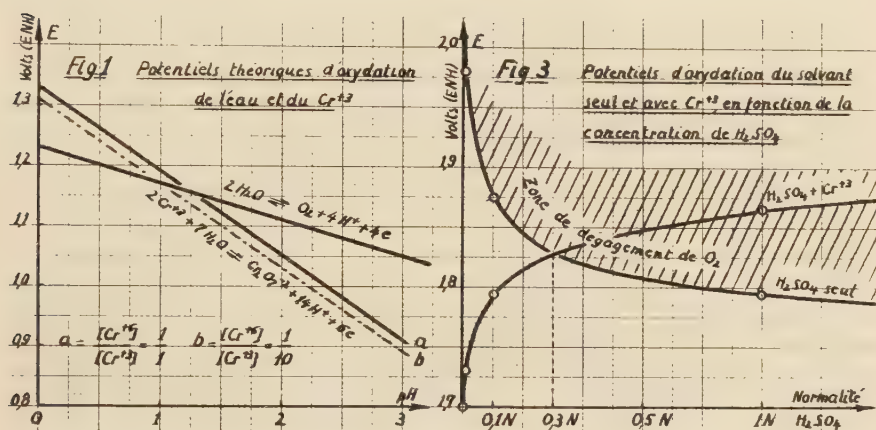
$$E = E_0 + \frac{RT}{6F} \ln \frac{a_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}} (a_{\text{H}^+})^{14}}{(a_{\text{Cr}^{+3}})^2 (a_{\text{H}_2\text{O}})^7} = 1,33^* + 0,01 \log a_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}} - 0,02 \log a_{\text{Cr}^{+3}} - 0,14 \text{ pH}$$



*($E_{\text{appari.}} = 1,07 \text{ v. } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ N}$)

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{S}_2\text{O}_8^{-2}}}{(a_{\text{SO}_4^{-2}})^2} = 2,01 + 0,03 \log a_{\text{S}_2\text{O}_8^{-2}} - 0,06 \log a_{\text{SO}_4^{-2}}$$

En raison de son potentiel élevé la troisième réaction est écartée d'emblée. La fig. I donne, pour les deux autres oxydations, les variations du potentiel en fonction du pH (valeur calculée). On observe que pour une variation d'une unité de pH le potentiel d'oxydation de l'eau diminue de 0,06 v environ et celui du système $\text{Cr}^{+3}/\text{Cr}^{+6}$ de 0,14 v. D'autre part la concentration du Cr^{+2} étant sensiblement constante au cours d'un dosage, nous n'envisageons que la variation de potentiel due à la concentration du Cr^{+3} . On voit qu'en augmentant de 10 fois la concentration du Cr^{+3} , le potentiel du système $\text{Cr}^{+3}/\text{Cr}^{+6}$ diminue de 0,02 v, ce qui est négligeable.



En conclusion les équations de Nernst montrent que la seule variable influente est le pH de la solution. Un milieu peu acide sera favorable à l'oxydation du Cr^{+3} . Mais comme le potentiel de décomposition de l'eau présente une surtension notable sur l'électrode de Pt, il est possible qu'au pH 0 l'oxydation du Cr^{+3} soit encore réalisable.

Nous avons déjà signalé que ces oxydations ne sont pas réversibles et que les échanges d'électrons ne se font pas avec une vitesse infinie. Dans ces conditions, les courbes de polarisation sont susceptibles de nous apporter des renseignements plus précis sur la possibilité d'oxyder le Cr^{+3} en Cr^{+6} . Nous les avons obtenues par un dispositif à potentiel contrôlé, grâce auquel on peut mesurer le potentiel pris par l'anode de Pt en fonction du courant imposé. Ces potentiels ont été mesurés par rapport à l'électrode de calomel saturé (ECS). Pour éviter la diffusion du Cl^- et son oxydation sur l'anode, nous avons interposé un pont de K_2SC_4 .

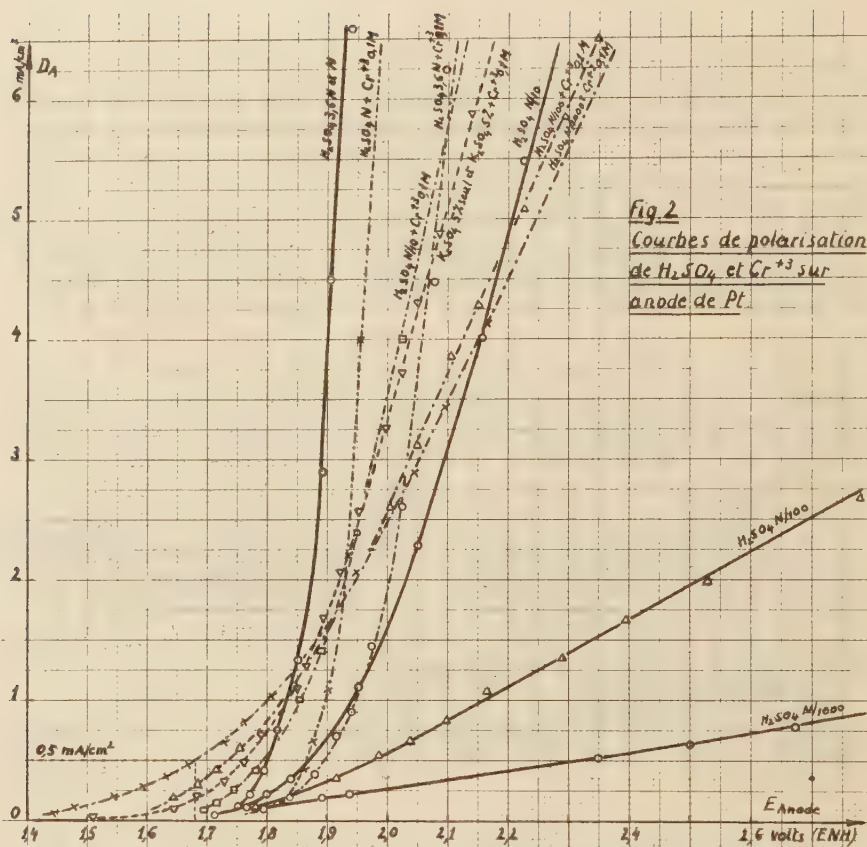


Fig. 2
Courbes de polarisation
de H_2SO_4 et Cr^{+3} sur
anode de Pt

La figure 2 donne les courbes de polarisation de H_2SO_4 de différentes concentrations et celles de Cr^{+3} 0,1 M dans les mêmes solutions sulfuriques :

Nous observons que les potentiels d'oxydation du Cr^{+3} sont beaucoup plus élevés que ne le laissait prévoir l'équation de Nernst. L'oxydation anodique du Cr^{+3} s'effectue donc avec une sur-tension notable (env. 0,70 v), cas des systèmes dits irréversibles ou très lents !

Remarquons encore que la présence des ions SO_4^{-2} joue un rôle plus considérable que prévu théoriquement. En effet, la position des courbes de polarisation du solvant dépend, dans une certaine mesure, de la concentration du SO_4^{-2} : La courbe de la solution

neutre de K_2SO_4 5 % (env. 0,3 M en SO_4^{-2}) se situe entre celle de H_2SO_4 N (0,5 M en SO_4^{-2}) et H_2SO_4 N/10 (0,05 M en SO_4^{-2}).

En milieu H_2SO_4 3,6 N et N le solvant s'oxyde avant le Cr^{+3} . Pour une densité de courant de 0,5 mA/cm² ce n'est qu'en concentration sulfurique inférieure à 0,3 N que le Cr^{+3} commence à s'oxyder : Voir la figure 3 à la page 9.

Nous pouvons conclure qu'il faut exclure toute concentration en H_2SO_4 supérieure à 0,3 N; que le Cr^{+3} et le solvant s'oxydent simultanément en milieu H_2SO_4 N/10, N/100 et N/1000, comme le montrent les courbes de polarisation correspondantes. Ces courbes représentent la somme des courants dus à l'oxydation du Cr^{+3} et du solvant en fonction du potentiel.

Pourtant en solution N/1000 l'oxydation exclusive du Cr^{+3} semble possible à très faible densité de courant ($Di = 0,5$ mA/cm², fig.2). Mais en raison de cette restriction, les courants résiduels dus au solvant jouent proportionnellement un rôle trop considérable pour espérer obtenir un rendement de courant de 100 % en Cr^{+6} . D'autre part nous ne pourrions pas envisager la préparation coulométrique du bichromate dans ces conditions, car : Le potentiel d'oxydation du Cr^{+3} dépend trop du pH de la solution et de son maintien au cours de l'électrolyse. Le pouvoir oxydant du bichromate à ce pH (env. 3) est trop faible et les réactions sont trop lentes. Enfin la coloration, produite par le Cr^{+3} 0,1 M, ne permet pas l'emploi d'indicateurs colorés pour déceler le point final du dosage.

Ces conditions défavorables nous ont fait abandonner la préparation coulométrique du bichromate à partir du Cr^{+3} .

CHAPITRE DEUX

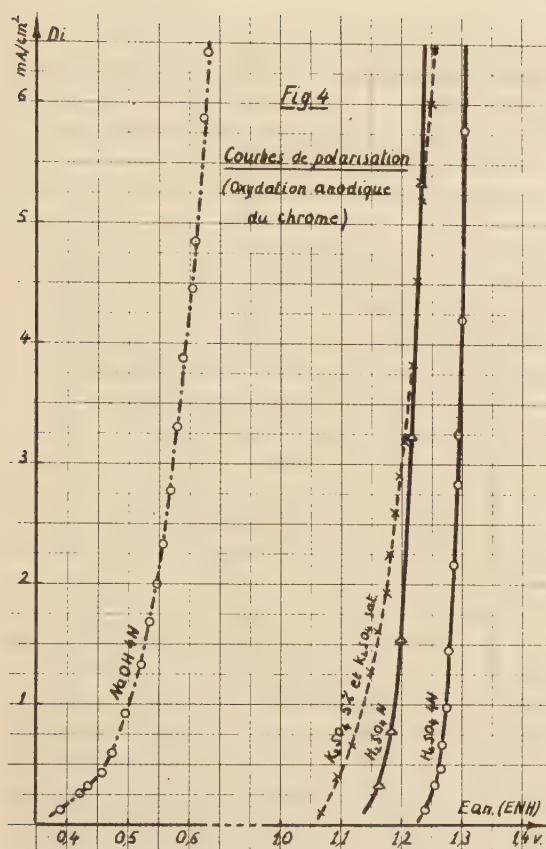
OXYDATION ANODIQUE DU CHROME METALLIQUE EN CHROME HEXAVALENT

I) Etude de l'oxydation par les courbes de polarisation

L'électrolyse d'une solution acide, neutre ou alcaline au moyen d'une anode de Cr métallique donne naissance aux phénomènes suivants : Dès que le courant passe, le Cr s'entoure d'une couche jaune de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ (ou CrO_4^{-2}) qui diffuse lentement dans la solution. On n'observe aucun dégagement de gaz révélant l'oxydation de l'eau sur l'électrode.

Pour connaître le potentiel d'oxydation du Cr, nous avons tracé quelques courbes de polarisation dans différents milieux. Le potentiel atteint par l'anode de Cr pur, Cr "Merck" fondu, en fonction du courant appliqué a été mesuré par un potentiomètre amplificateur de précision ("Metrohm" modèle E 187). Comme électrode de référence nous avons préféré, à l'électrode de calomel saturé, l'électrode $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ sat., grâce à laquelle on évite toute diffusion et oxydation du Cl^- à l'anode. Le potentiel de cette demi-pile, vérifié au moyen de l'ECS, donne bien + 0,65 v par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH). Chaque expérience a été répétée plusieurs fois. Les courbes se recouvrent avec une constance remarquable ! (Fig. 4)

D'une manière générale les courbes obtenues avec l'anode de Cr (fig.4) se distinguent de celles données par l'anode de Pt (fig.2) en ce sens que le potentiel d'oxydation du Cr est beaucoup moins élevé (le mécanisme de réaction est vraisemblablement très différent). Le cas est particulièrement frappant pour la formation du CrO_4^{-2} en milieu alcalin, déjà notable à + 0,50 v (ENH). L'oxydation en solution H_2SO_4 4 N exige un potentiel plus élevé. Elle s'effectue notablement à 1,28 v (ENH), potentiel bien inférieur à la tension de décomposition de l'eau ou du SO_4^{-2} . En effet nous avons vu, au chapitre I, que l'électrolyse de H_2SO_4 3,6 N sur l'électrode de Pt ne se manifeste qu'à + 1,85 v environ. Cette augmentation de 0,55 à 0,60 v par rapport à la valeur théorique (équa-



abaissions le potentiel de 0,09 v.

En conclusion, ces courbes de polarisation donnent la raison de l'absence de dégagement gazeux observé à l'anode. Elles montrent que le Cr^{+6} s'obtient facilement en milieu alcalin, que l'anode de Cr s'oxyde encore à un potentiel relativement bas en solution H_2SO_4 et qu'il est inutile de travailler en milieu H_2SO_4 trop concentré. On peut donc espérer obtenir un bon rendement de courant en $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$, indépendant de la densité de courant.

tion de Nernst, p. 8) provient de la surtension sur le Pt poli. Cette valeur n'est probablement pas inférieure sur l'électrode de Cr. Dans les autres milieux, H_2SO_4 N et K_2SO_4 , la marge de sécurité est plus grande encore : Le potentiel d'oxydation du Cr se situe à +1,19 v (ENH) dans H_2SO_4 N et +1,16 v dans K_2SO_4 sat. et 5 %.

En solution H_2SO_4 N et 4 N, la surtension varie très peu en fonction du courant imposé. Ceci permet de prévoir que le rendement de courant en $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ formé est indépendant de la densité de courant.

D'autre part nous voyons qu'il n'y a pas avantage à trop augmenter la concentration de l'acide sulfurique. En électrolysant en milieu H_2SO_4 N au lieu de 4 N, nous

II. Dosage du chrome hexavalent

L'efficacité d'un processus électrolytique se calcule en rendement de courant. Dans notre cas, cette valeur s'obtient en établissant le rapport du Cr^{+6} obtenu au Cr^{+6} que l'électrolyse devrait théoriquement fournir. A cet effet nous dosons le Cr^{+6} préparé électrolytiquement.

Connaissant la quantité de Cr^{+6} à titrer et la précision désirée, nous pourrions choisir la méthode de dosage convenable. Théoriquement, une électrolyse de 36 coulombs (30 minutes à 20 mA) met en solution 3,232 mg de Cr^{+6} ($\text{Cr} = \text{Cr}^{+6} + 6e$). Une précision de $\pm 0,5\%$ sur le rendement de courant étant souhaitable, nous impose de doser le Cr^{+6} à $\pm 16\%$ près. Notons encore qu'après lavage de l'électrode de Cr, l'anolyte compte env. 50 ml d'une solution dont la concentration en Cr^{+6} est approximativement N/270.

Les méthodes volumétriques de dosage du Cr^{+6} n'offrent pas, à ces dilutions, une précision suffisante.

La polarographie n'a pas donné de résultats assez précis. Le dosage s'effectuant en milieu alcalin ($E_{1/2} = -0,85$ v (ECS) dans NaOH 0,1 N à N), la neutralisation de l'anolyte produit une trop grande concentration de Na_2SO_4 qui influence le courant de diffusion.

Pour ces quantités de Cr^{+6} , le dosage coulométrique (7) s'est avéré le plus précis et le plus rapide : Le bichromate est titré par le Fe^{+2} produit sur une cathode de Pt. Ce Fe^{+2} s'obtient par réduction, avec un rendement de courant de 100 %, d'un mélange de Fe^{+3} - H_2SO_4 - H_3PO_4 composant le catholyte. Les compartiments anodique et cathodique sont séparés par un verre fritté. Lorsque l'on dose moins de 2 mg de Cr^{+6} l'oxygène dissous doit être chassé par un courant d'azote. La chute de potentiel d'un couple Pt-W indique le point final.

Tableau I

Dosages d'un étalon
de bichromate

Temps de dosage	Erreur relative
899 sec	-0,1 %
900	0,0
896	-0,5
901	+0,1
903	+0,3
894	-0,7
908	+0,9
902	+0,2
898	-0,2
902	+0,2
899	-0,1
905	+0,5

Les acides sulfurique et phosphorique, ainsi que l'alun ferrique du catholyte, contiennent quelques impuretés réductrices qui faussent l'analyse. Nous les éliminons, comme l'indique Meites (8), en les oxydant, avant le dosage, par un peu de bichromate. Puis l'excès de bichromate est réduit coulométriquement, par le Fe^{+2} , jusqu'au saut potentiométrique marquant le point final, en prenant garde de ne pas le

Tableau II
Dosages de
Cooke-Furman

Temps de dosage	Erreur relative
274,3 sec	- 0,4 %
275,5	0,0
275,8	+ 0,1
275,7	+ 0,1
275,8	+ 0,1

dépasser. Le Cr^{+6} à doser est alors ajouté au catholyte et titré coulométriquement. Selon nos essais, l'erreur systématique, ainsi évitée, peut aller jusqu'à - 0,5 %.

Avant d'adopter cette méthode nous avons procédé à quelques dosages d'un étalon de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: Tableau I : Prise = 3,232 mg Cr^{+6} ; $i = 20$ mA, constant*; temps théorique = 900 sec ($\text{Cr}^{+6} + 3e = \text{Cr}^{+3}$).

Le tableau I montre qu'en général nous pouvons attendre de cette méthode une précision de $\pm 0,5$ %.

Pour des essais identiques Cooke-Furman obtiennent les résultats consignés dans le tableau II : Prise = 1,732 mg; $i = 35$ mA; temps théorique = 275,4 secondes.

III. Préparation du chrome hexavalent par électrolyse de chromes de provenances différentes

Dans toutes ces électrolyses le Cr métallique sert d'anode. Suivant l'expérience il plonge dans une solution de H_2SO_4 ou de K_2SO_4 . Un tube, fermé à sa base par un verre fritté, contient le catholyte (H_2SO_4 ou K_2SO_4) et une cathode de Pt sur laquelle H_2 se dégage. Le niveau du catholyte, supérieur à celui de l'anolyte, baisse légèrement au cours de l'électrolyse, évitant ainsi le passage du $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ dans le compartiment cathodique. Pour parer à la polarisation de l'anode, une agitation magnétique active la diffusion du Cr^{+6} dans la solution. L'alimentation en courant constant est assurée par le coulomètre "Metrohm" E 2II.

A. Anodes de chrome fondu

Les essais suivants furent conduits avec un courant de 20 mA pendant 15 minutes (18 coulombs). L'anode, du Cr pur fondu, vient de l'usine genevoise de "Dégrossissage d'Or" ou de la maison "Merck".

Le rendement de courant en Cr^{+6} , comme l'indique le tableau III, augmente avec le pH de la solution. Aucun dégagement de gaz

* La source de courant est un coulomètre "Metrohm", type E 2II, qui nous fut prêté gracieusement par cette maison tout au long de ce travail. Ce coulomètre donne des courants constants (0,03-0,1-0,3-1-3-10-20 mA), stabilisés à 1 %.

Tableau III. Electrolyses effectuées avec des anodes de Cr fondu.

Anolyte	Rendement de courant en Cr ⁺⁶		Electrode
H ₂ SO ₄ 4 N	95,0 %	94,6 %	Us.Gen.Dégross.d'Or
H ₂ SO ₄ N	95,0	95,0	
H ₂ SO ₄ N/100	97,0	95,9	Merck
K ₂ SO ₄ 5 %	97,4	----	

n'étant visible sur l'électrode, la réaction parallèle, consommant le courant manquant, provoque l'oxydation d'impuretés contenues dans le Cr (nous avons trouvé, par analyse, que ces deux électrodes de Cr contiennent des traces de fer) ou la formation de Cr⁺² ou Cr⁺³.

B. Anodes de chrome sur platine

Pour éviter les impuretés, contenues dans le Cr fondu, nous avons déposé une couche de ce métal sur une cathode de Pt par réduction d'une solution de CrO₃ (250 gr/l) et de H₂SO₄ (2,5 gr/l). Deux anodes de Pt, placées de part et d'autre de la cathode, assurent un dépôt régulier. La densité de courant doit être supérieure à 0,27 A/cm².

Les électrolyses effectuées, à courant constant, avec ces anodes Pt-Cr, dans K₂SO₄ 5 %, donnent les rendements de courant (η i) suivants : Tableau IV.

Tableau IV. Electrolyses effectuées avec des anodes Cr-Pt.

Nature de l'électrode	CrO ₃ utilisé dans le bain de chromage	η i après électrolyse I8 Cb		η i après électrolyse 36 Cb
Feuille de Pt (10 cm ²)	pro anal. "Merck"	87,2 %	86,1 %	86,6 %
	puriss "	87,8	----	87,5
Fil de Pt	pro anal. "	86,1	----	----

Quelques électrolyses menées à temps croissants donnent un rendement de courant constant, compte tenu des erreurs de dosage du Cr⁺⁶, ceci malgré l'augmentation d'acidité de l'anolyte (voir p. 29) au cours de l'électrolyse : Tableau V.

Tableau V. Electrolyses à temps croissants.

Temps d'électrolyse	Q = i.t (i=20mA)	η i dans K ₂ SO ₄ 5%
5 minutes	6 Cb	86,3 %
10	12	87,3
20	24	87,3
40	48	86,7

Ici les I3 % du rendement de courant manquant ne peuvent être attribués, dans leur totalité, à l'oxydation d'impuretés ou à la formation de Cr⁺³. En effet, aucun précipité de Cr(OH)₃ n'apparaît après addition d'ammoniaque, alors

qu'un témoin, contenant la quantité de Cr^{+3} correspondant aux 13 % du courant manquant, donne un trouble verdâtre en milieu alcalin et un précipité de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ après repos d'une nuit.

La seule hypothèse restant à envisager est que l'hydrogène, toujours contenu dans le Cr électrolytique, s'oxyde en ions H^+ au cours de l'électrolyse. Elle semble bien vérifiée par les mesures de pH effectuées après l'électrolyse et par le fait que cette électrode Cr-Pt fournit 98,1 % de rendement de courant en Cr^{+6} , après dégazage. Voir les détails de cette recherche au chap. IV.

C. Anode de chrome garanti pur

Nous avons reçu de la maison "Torre Metall S.A.", à Zürich, un Cr garanti pur, de provenance électrolytique. L'analyse spectrographique indique une pureté de 99,994-8 %. Soumis à l'électrolyse anodique ce Cr pur donne les rendements de courant indiqués au tableau VI.

Tableau VI. Electrolyses à temps croissants

Temps d'électrolyse	$Q = i \cdot t$ ($i=20\text{mA}$)	η dans $\text{K}_2\text{SO}_4 5\%$
10 min.	12 Cb	96,6 %
20	24	96,7
30	36	96,8
45	54	97,1
60	72	97,2
120	144	97,1

Ici encore l'augmentation d'acidité, au cours de l'électrolyse à temps croissants, n'affecte pas le rendement de courant.

En solution H_2SO_4 , le Cr "Torre" électrolytique, présente une passivité moins grande que le Cr fondu. Ce phénomène se manifeste parfois par l'attaque chimique du Cr, avec dégagement d'hydrogène,

et par des rendements de courant en Cr^{+6} moins constants.

D. Conclusion

Quelle que soit la nature du Cr électrolysé le rendement de courant en Cr^{+6} n'atteint jamais 100 %. Il est plus élevé en milieu neutre qu'en solution acide. Dans le cas de l'électrode obtenue par dépôt de Cr sur le Pt, le rendement de courant manquant est dû à l'hydrogène qui s'oxyde en ions H^+ . Quant aux autres électrodes, elles mettent certainement en solution, à côté de quelques impuretés, du Cr^{+2} ou Cr^{+3} , en même temps que le Cr^{+6} .

IV. Etablissement du bilan d'électrolyse du chrome métallique

A. Introduction

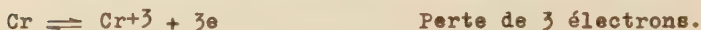
Comme nous l'avons constaté au paragraphe précédant, l'oxydation anodique du Cr pur fondu ou du Cr électrolytique à 99,99₄₋₈ % ne produit jamais de Cr⁺⁶ avec un rendement de courant de 100 %. Ce défaut de Cr⁺⁶ nous amène à soupçonner l'électrolyse simultanée d'un ion chrome de valence deux ou trois. L'analyse qualitative confirme cette supposition et révèle la présence de Cr⁺³ dans l'anolyte, après l'électrolyse. Mais la question reste posée, de savoir si le Cr⁺² se forme et s'oxyde en Cr⁺³ sur l'anode, si le Cr⁺³ y est créé directement, ou encore, si le Cr⁺² est oxydé en Cr⁺³ par le Cr⁺⁶ (cette dernière réaction est plus rapide que l'oxydation par l'air du Cr⁺² en Cr⁺³).

Pour établir le bilan des rendements de courant cette question n'a pas d'importance, comme nous l'expliquons ci-dessous :

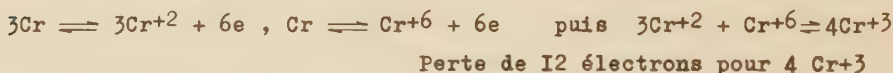
PREMIER CAS à envisager : Formation du Cr⁺² et son oxydation en Cr⁺³ sur l'électrode.



DEUXIEME CAS : Formation directe du Cr⁺³ sur l'électrode.



TROISIEME CAS : Oxydation du Cr⁺² par le Cr⁺⁶ formés tous deux sur l'électrode.



Quelle que soit son origine, la naissance d'un Cr⁺³ met en jeu trois électrons. La consommation, dans les trois cas, de trois faradays pour créer un ion-gramme de Cr⁺³, nous permet d'exprimer le bilan de cette électrolyse en Cr⁺⁶ et en Cr⁺³, sans préjuger en faveur de la formation du Cr⁺³ plutôt que du Cr⁺².

La difficulté de doser le Cr⁺³, en faible concentration dans l'anolyte, a nécessité la mise au point minutieuse d'une méthode d'analyse. Ce microdosage du Cr⁺³, en présence du Cr⁺⁶, est exposé au chapitre V, dans le cadre de cette thèse.

B. Rendement de courant en chrome hexavalent

Les électrolyses, menées à temps croissants, avec les électrodes de Cr "Torre" et Pt-Cr, dans le K₂SO₄ 5 %, donnent des rendements de courant en Cr⁺⁶ constants. (Voir tableaux V et VI)

Nous avons repris ces expériences en utilisant, cette fois,

une anode de Cr fondu "Merck" que nous électrolysons dans H_2SO_4 normal : Tableau VII.

Tableau VII. Electrolyse du Cr "Merck" dans H_2SO_4 N et dosage du chrome hexavalent.

Electrolyse			Dos.coul.Cr ⁺⁶ par Fe ⁺²			η en Cr ⁺⁶	
Temps sec	i mA	Q = it Cb	i mA	Temps théor. sec	Temps au pt.final sec	%	moyenne %
450	10	4,5	10	225	215	95,55	95,44
450	10	4,5	10	225	214,5	95,33	
450	20	9	10	450	430	95,55	95,55
900	10	9	10	450	430	95,55	
900	10	9	10	450	430	95,55	
900	20	18	20	450	430	95,55	95,52
900	20	18	20	450	429	95,33	
900	20	18	20	450	431	95,77	
900	20	18	10	900	859	95,44	
1800	20	36	20	900	860	95,55	95,51
1800	20	36	20	900	860	95,55	
1800	20	36	20	900	859	95,44	
							95,50

Le rendement de courant en Cr⁺⁶, dans les conditions précitées ci-dessus, est de 95,5 % (erreur max. $\pm 0,5$ %). Ces expériences démontrent incontestablement que le rendement de courant en Cr⁺⁶ reste indépendant du nombre de coulombs mis en jeu.

C. Rendement de courant en chrome trivalent

Connaissant la quantité de Cr⁺⁶ dissous anodiquement dans H_2SO_4 N, il nous fallait chercher le Cr⁺³ produit dans les mêmes conditions d'électrolyse. Le Cr⁺³ a été dosé suivant la méthode décrite au chapitre V. Les résultats de ces expériences sont consignés dans le tableau VIII.

Malgré les irrégularités dues aux erreurs de dosage (les quantités en expérience sont de l'ordre du γ), le tableau VIII montre clairement que le Cr⁺³ participe toujours à cette électrolyse avec un rendement de courant de 4,5 % environ (erreur max. $\pm 0,5\%$). Ce rendement de courant ne dépend donc pas du nombre de coulombs mis en oeuvre.

Tableau VIII. Electrolyse du chrome "Merck" dans H_2SO_4 N et dosage du chrome trivalent.

Electrolyse			Cr+3	Coulombs consommés par le Cr+3 formé $(Q_2 = A \cdot 10^{-6} \frac{3F}{PA_{Cr}})$	η_1 en Cr+3 $(\eta_1 = Q_2 \frac{100}{Q_1})$	moyenne
Temps	i	$Q_1 = it$	dosé (A) γ			
sec	mA	Cb			%	
450	10	4,5	41	0,228	5,05	4,6
450	10	4,5	35	0,195	4,33	
450	10	4,5	36	0,202	4,45	
900	10	9	71	0,395	4,40	4,45
900	10	9	73	0,407	4,52	
900	10	9	71,5	0,398	4,42	
900	20	18	158	0,88	4,9	4,54
900	20	18	137	0,765	4,24	
900	20	18	144	0,80	4,45	
1800	10	18	154	0,86	4,75	
900	20	18	141	0,785	4,35	
1800	20	36	307	1,71	4,75	4,58
1800	20	36	286	1,59	4,42	
						4,54

D. Bilan de cette électrolyse anodique du chrome "Merck"

Ces essais d'électrolyse du Cr fondu "Merck", dans H_2SO_4 N, nous permettent de boucler, à 100 %, le bilan des rendements de courant :

Le Cr+6 se forme avec un rendement de courant de 95,5 % et le Cr+3 avec un rendement de courant de 4,5 % environ (premier et deuxième cas du paragraphe A).

Si nous admettons la formation du Cr+2, de préférence à celle du Cr+3, puis l'oxydation de ce Cr+2 par le Cr+6 (troisième cas du paragraphe A), les 97,75 % du courant sont alors consommés par le Cr+6 et les 2,25 % par le Cr+2. Puis ce Cr+2 réduit une quantité de Cr+6 correspondant aux 2,25 % du rendement de courant. Nous retrouvons bien : $97,75 - 2,25 = 95,5$ %, rendement de courant obtenu dans les autres cas.

E. Quelques rendements de courant, en chrome trivalent et hexavalent, trouvés dans différents milieux

L'électrolyse d'une anode de Cr "Merck", dans différents milieux, donne les rendements de courant en Cr+3 et Cr+6 indiqués dans le tableau IX.

Tableau IX. Rendements de courant en Cr⁺³ et Cr⁺⁶. Anode de Cr "Merck". Electrolyse 36 coulombs.

Milieu	Cr ⁺³ dosé (A) γ	Coulombs consommés par Cr ⁺³ $Q = AIO \frac{-6}{3F}$ PACr	ηi en Cr ⁺³ $\eta_i = \frac{QIOO}{36}$ %	ηi en Cr ⁺⁶ (par différence) $100\% - \eta_i Cr^{+3}$ %	ηi en Cr ⁺⁶ obtenu par dosage du Cr ⁺⁶ %	Diffé- rence %
H ₂ SO ₄ 4N	270 260	I,50 I,45	4,I7 4,03	95,83 95,97 } 95,9	94,95 94,85 } 94,9	I,0
K ₂ SO ₄ 5%	I28 I28 I28	0,7I4 0,7I4 0,7I4	I,98 I,98 I,98	98,02 98,02 98,02 } 98,0	97,0 97,0 ----- } 97,0	I,0
NaOH N/IO	24,7 34,6 26	0,I38 0,I93 0,I45	0,38 0,54 0,40	99,62 99,46 99,60 } 99,6	98,2 98,3 ----- } 98,3	I,3
NaOH N	26 43	0,I45 0,24	0,40 0,66	99,60 99,34 } 99,5	98,25 98,3 98,6 } 98,4	I,I

Ici le bilan des rendements de courant ne boucle pas à 100 %. Il manque I,0 à I,3 % du rendement de courant. Nous ne pouvons pas attribuer cette différence à l'oxydation de la solution, puisque cette même valeur se retrouve dans tous les milieux. Je pense que ce défaut de rendement de courant provient, dans cette série d'expériences, d'une erreur systématique de dosage du Cr⁺³.

Les mêmes essais effectués avec le Cr "Torre", d'origine électrolytique, donnent des résultats moins reproductibles (voir tableau X) :

Dans l'acide sulfurique 4 N, le sulfate de potassium 5 % et l'hydroxyde de sodium N, il manque de 0,8 à 2,2 % pour établir le bilan de l'électrolyse. Par contre, en milieu acide sulfurique N, nous trouvons trop de Cr⁺³ et l'addition des rendements de courant dépasse 100 %, ce qui est absurde.

En solution acide ce Cr électrolytique subit parfois une légère attaque chimique, manifestée par l'apparition de quelques bulles de gaz à sa surface. L'état actif de ce chrome explique peut-être son comportement irrégulier dans ce milieu.

Tableau X. Electrolyse du Cr "Torre" dans différents milieux.

Milieu	Q mis en jeu Cb	Cr+3 dosé γ	η en Cr+3 %	η en Cr+6 (par différence) $100\% - \eta_{Cr+3}$	η en Cr+6 obtenu par dosage du Cr+6. %	Diffé- rence %
H ₂ SO ₄ 4N	38,4	438	7,92	92,08	91,0 91,2 91,1 } 91,1	+ 2,2
	43,2	566	7,3	92,7		
	54	582	5,97	94,03		
	36	354	5,47	94,53		
H ₂ SO ₄ N	28,8	318	6,2	93,8	93,4 94,0 } 93,7	- 1,2
	24	395	9,16	90,84		
	36	468	7,25	92,75		
K ₂ SO ₄ 5%	36	94	1,45	98,55	97,2 97,0 97,1 } 97,1	+ 0,8
	36	119	1,84	98,16		
	36	153	2,44	97,56		
	36	136	2,10	97,90		
	36	160	2,48	97,52		
NaOH N	43,2	17	0,22	99,78	98,3 98,9 } 98,7	+ 1,1
	38,4	12,8	0,18	99,82		

F. Conclusion

Les quantités de Cr+6 et de Cr+3 dosées après électrolyse d'une solution sulfurique N, au moyen d'une anode de Cr fondu "Merck", permettent de boucler à 100 % le bilan des rendements de courant. Ces expériences démontrent que le courant, non utilisé pour former le Cr+6 est consommé par la mise en solution des ions Cr+2 ou +3.

Dans une autre série d'électrolyses anodiques du Cr "Merck", conduites en solutions acides, neutres ou alcalines, les rendements de courant en Cr+3 trouvés ne complètent pas à 100 % ceux du Cr+6. Nous avons attribué ce défaut de Cr+3 à une erreur systématique de dosage. Enfin les anodes de Cr électrolytique ne donnent pas, au cours d'expériences identiques, de résultats suffisamment reproductibles pour permettre d'établir un bilan d'électrolyse.

V. Théorie de Grube sur le comportement anodique du chrome

La littérature chimique compte peu de publications concernant l'électrolyse anodique du Cr. L'étude la mieux documentée à ce sujet a été présentée en 1926 par Grube-Heidinger-Schlecht (9).

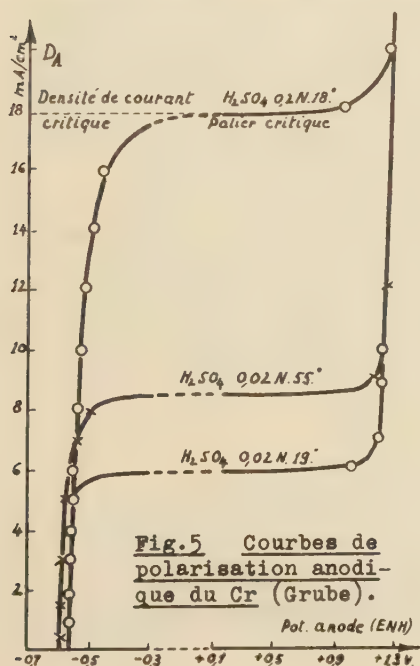
Après de nombreuses expériences, Grube et ses collaborateurs concluent que le Cr actif entre en solution à la valence deux, le

Cr passif à la valence six, et, que l'une ou l'autre forme est produite quantitativement. Ils rejettent la théorie exprimée antérieurement par Kuessner (10). Cet auteur admet que l'anode de Cr prend un potentiel d'équilibre avec les ions Cr^{+2} , Cr^{+3} et Cr^{+6} qu'elle met simultanément en solution par électrolyse. Cet équilibre de dissolution peut être influencé en faveur d'un des ions par variation du pH de la solution ($\text{Cr}^{+6} + 8 \text{ OH}^- \rightleftharpoons \text{CrO}_4^{-2} + 4 \text{ H}_2\text{O}$) et par élévation de la température. Malheureusement, seules quelques mesures de l'équivalence du Cr déposé étayent cette théorie.

Dans le résumé des expériences et des conclusions de Grube, exposé ci-dessous, je parle plus longuement du comportement anodique du Cr en solution acide, H_2SO_4 en particulier, puisque mes expériences furent conduites dans ce milieu.

a. Courbes de polarisation du Cr dans les acides

Avant d'effectuer les mesures de la densité de courant en fonction du potentiel, le Cr est activé par électrolyse cathodique. Puis les pôles sont inversés et la courbe, fig.5, établie immédiatement. Cette courbe présente deux sauts éloignés de 1,8 v. Au premier saut le Cr^{+2} se forme (solution bleue) et dès que la

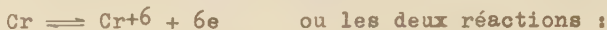


densité de courant critique est atteinte, le potentiel augmente brusquement et le Cr^{+6} entre en solution au deuxième saut (la solution passe au vert, puis au jaune-vert, enfin à l'orange). Ce palier critique s'élève lorsque la concentration de l'acide augmente ou que la température croît.

D'autre part une électrode de Cr, laissée à l'air, est polarisée anodiquement avec des densités de courant croissantes dans H_2SO_4 0,1 N à 18°. Le Cr s'active et son potentiel passe de + 0,063 v à - 0,534 v (ENH), pour des densités de courant respectives de 0,2 et 5,5 mA/cm². Les couleurs verte puis bleue prises successivement par la solution indiquent que le Cr^{+3} se forme tant que le Cr n'est pas devenu complètement actif. Puis seul le Cr^{+2} est produit à l'anode.

Enfin l'électrolyse anodique du Cr au-dessus de la densité de courant critique, dans H_2SO_4 0,2 N, colore la solution successivement en bleu, puis en vert et enfin en orange. Des déterminations de valence résulte toujours un nombre inférieur à 6, compris entre 5,5 et 5,9.

De ces expériences, conduites en solution acide, Grube conclut : Par électrolyse anodique le Cr se dissout d'abord en Cr^{+2} , au potentiel de - 0,5 v (ENH). La réaction $\text{Cr}^{+2} \rightleftharpoons \text{Cr}^{+3} + e$ est négligeable, sinon elle fixerait le potentiel du premier saut à une valeur moins négative. Au-dessus de la densité de courant critique le Cr^{+6} se forme exclusivement et le Cr^{+2} , dissous au premier saut, est aussi oxydé en Cr^{+6} . Grube pense que cette passivité, et le saut de potentiel de 1,8 v qui en résulte, vient de la vitesse limitée du premier processus. Enfin l'auteur ne se prononce pas quant à la formation du Cr^{+6} par l'équation :



B. Comportement anodique du chrome dans le chlorure de sodium et l'hydroxyde de potassium

Ici aussi la courbe des densités de courant, en fonction du potentiel de l'anode, présente deux sauts, séparés par un palier de passivation du Cr. Le premier saut situé à - 0,25 v (ENH) indique que le Cr^{+2} , formé à l'anode, s'oxyde immédiatement en Cr^{+3} : $\text{Cr}^{+2} \rightleftharpoons \text{Cr}^{+3} + e$. Cette dernière réaction fixe le potentiel du premier saut. Au-dessus de la densité de courant critique, on atteint le deuxième saut, à + 1,3 v, et le Cr^{+6} entre seul en solution.

En milieu alcalin le Cr s'oxyde d'abord en Cr^{+2} puis, dès qu'il est passif, en Cr^{+6} exclusivement. On n'observe pas de Cr^{+3} . Le CrO_4^{-2} réagit avec le Cr^{+2} , produit au début de l'électrolyse, pour donner un oxyde intermédiaire peu soluble. Pour cette raison, les rendements de courant en Cr^{+6} sont toujours inférieurs à 100 % (η varient de 96,1 à 98,9 %). Ici l'auteur pense que la passivité du Cr peut être attribuée à la formation d'une couche d'oxyde à la surface de l'électrode.

VI. Discussion de la théorie de Grube

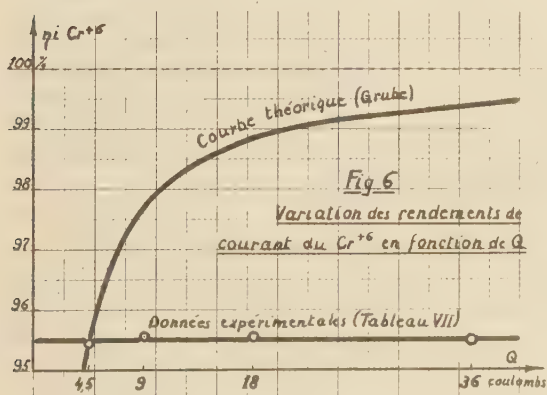
En confrontant les observations transcrites par Grube et ses collaborateurs (9) et mes expériences, je constate que nous sommes en désaccord sur de nombreux points.

Au départ d'une électrolyse en milieu acide, je n'ai jamais observé de colorations bleue, puis verte précédant la coloration

orangée due au Cr^{+6} . Dès que le courant est appliqué, mon électrode de Cr s'entoure d'une zone jaune-orange de bichromate et son potentiel ne prend jamais les valeurs négatives correspondant à la formation de Cr^{+2} ($E_{\text{Cr}/\text{Cr}^{+2}} = -0,5 \text{ v}$ (ENH) environ, suivant Grube). Les mesures, à l'aide d'un dispositif à potentiel contrôlé, des potentiels pris par nos anodes, avant, pendant et après l'électrolyse, donnent les valeurs suivantes (par rapport à ENH) : Par exemple, une électrode de Cr fondu "Merck", restée à l'air, fixe son potentiel à $+0,45 \text{ v}$ dans $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ N}$. Dès qu'on la met sous tension anodique (densité de courant $= 10 \text{ mA/cm}^2$ env.) son potentiel saute, en une fraction de seconde, à $+1,28 \text{ v}$, potentiel de formation du Cr^{+6} . Immédiatement après arrêt du courant il tombe à $+1,05 \text{ v}$, puis descend lentement à $+0,25 \text{ v}$. Notons que le même Cr, après avoir été trempé dans HNO_3 concentré, se passive à tel point qu'il prend dans $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ N}$, avant d'être soumis à une tension anodique, le potentiel de $+0,75 \text{ v}$.

Donc, la couleur prise par la solution dès le début de l'électrolyse et le saut de potentiel de l'anode, à $+1,28 \text{ v}$, me font admettre que le Cr^{+6} se forme immédiatement et que le Cr^{+2} ou $+3$ naît en même temps.

En effet, si le Cr^{+2} se forme au départ (comme le pense Grube), puis cette première réaction cesse et seul le Cr^{+6} se dissout, le rendement de courant en Cr^{+6} doit alors s'améliorer en prolongeant l'électrolyse, pour tendre vers 100 %. Or nos dosages du Cr^{+6} et du Cr^{+3} dans $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ N}$ (tableaux VII et VIII) montrent clairement que ces deux ions entrent dans la solution toujours en même proportion, quel que soit le nombre de coulombs mis en jeu (du moins avec les anodes de Cr fondu). La figure 6 compare l'aug-



mentation du rendement de courant en Cr^{+6} qui devrait résulter de la théorie de Grube, avec le rendement de courant en Cr^{+6} constant que nous avons obtenu. Rappelons que ce rendement de courant a aussi été vérifié constant dans K_2SO_4 (tableaux V et VI).

Dans $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ N}$ nous avons vu qu'une électrolyse donne, en moyenne, un rendement

de courant de 95,5 % en Cr^{+6} et 4,5 % en Cr^{+3} . Le rapport des concentrations vaut, tout au long de cette électrolyse : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{+3} = 5,305$. En introduisant cette valeur dans l'équation de Nernst (chap. I) (cette réaction n'étant pas réversible, il faut ajouter à la valeur trouvée une certaine surtension), nous trouvons que le potentiel d'oxydation du Cr^{+3} en Cr^{+6} est toujours supérieur à + 1,33 v (ENH), dans les conditions de notre électrolyse (concentration du Cr^{+3} inférieure à 1 M). Or l'électrode de Cr, qui n'atteint pas ce potentiel en milieu H_2SO_4 N, est incapable d'oxyder le Cr^{+3} en Cr^{+6} , comme le montrent la mesure du potentiel de l'anode dans H_2SO_4 N et la courbe de polarisation du Cr dans la même solution (chap. II, fig. 4). Ajoutons encore, à l'appui de cette démonstration, que H_2SO_4 N s'oxyde avant le Cr^{+3} 0,1 M, sur une anode de Pt (courbes de polarisation, chap. I, fig. 2). Donc l'oxydation du Cr^{+2} formé au début de l'électrolyse, en Cr^{+3} puis en Cr^{+6} , comme le suppose Grube, me paraît impossible.

Pourtant je ne rejette pas la théorie de Grube, affirmant que le Cr se dissout toujours en Cr^{+2} d'abord, puis en Cr^{+6} . La structure électronique du Cr, élément de transition, parle en sa faveur : 3 d⁴, 4 s². Mais lorsque le potentiel de formation du Cr^{+6} est atteint (en une fraction de seconde, dans notre cas), je pense que le Cr^{+2} continue à se former. L'hypothèse de la vitesse limitée du processus $\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Cr}^{+2} + 2e$, émise par Grube pour expliquer le phénomène de passivation en milieu acide, ne fait que renforcer mon opinion. A la lumière des travaux de Grube et de mes expériences, l'électrolyse anodique du Cr en milieu acide me paraît s'expliquer comme suit :

En appliquant, à l'électrode de Cr, une densité de courant supérieure à la densité de courant critique, on provoque un phénomène de polarisation de l'anode, dû à la vitesse limitée du processus : $\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Cr}^{+2} + 2e$. Le potentiel s'établit à + 1,3 v (ENH) environ, potentiel d'oxydation du Cr en Cr^{+6} , sans que pour autant le Cr^{+2} cesse de se former. Puis le Cr^{+2} est oxydé en Cr^{+3} par l'électrode ou par le Cr^{+6} . Ce point de vue explique, dans une certaine mesure, la présence du Cr^{+3} et du Cr^{+6} , en proportion toujours constante, dans l'acide sulfurique.

CHAPITRE TROIS

ADAPTATION DE L' ELECTROLYSE ANODIQUE DU CHROME METALLIQUE

A LA COULOMETRIE DU BICHROMATE

(Coulométrie à courant constant)

I. Examen des conditions d'adaptation

Pour appliquer une réaction électrolytique à la coulométrie de deuxième ordre, le rendement de courant du ion électrolysé doit répondre aux exigences suivantes :

- 1) Rester constant en fonction du nombre de coulombs écoulés.
- 2) Ne pas dépendre trop des variations de concentration et de pH de l'électrolyte au cours du dosage.
- 3) Rester constant dans une zone assez large de densités de courant.
- 4) Atteindre, si possible, 100 % (Toutefois cette condition n'est pas fondamentale. Elle découle, en général, de la réalisation des trois premières. Dans le cas de notre électrolyse, nous verrons que les trois premières exigences peuvent être satisfaites sans que le rendement de courant atteigne 100 %).

Examinons dans quelle mesure l'électrolyse du Cr métallique en Cr^{+6} suit ces conditions.

Première condition : Constance du rendement de courant du chrome hexavalent en fonction du nombre de coulombs mis en jeu.

Cette constance du rendement de courant, dans le K_2SO_4 5 % et H_2SO_4 N, a déjà été démontrée précédemment : voir tableaux V et VI et tableau VII. La droite de la figure 6 exprime encore plus clairement les résultats du tableau VII. Elle représente le rendement de courant du Cr^{+6} , produit dans H_2SO_4 N, en fonction du nombre de coulombs écoulés.

Au vu de ces expériences, nous jugeons que la première condi-

tion est remplie.

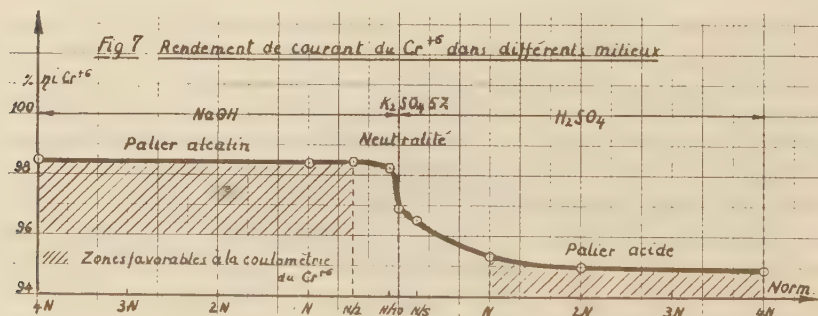
Deuxième condition : Constance du rendement de courant du chrome hexavalent en fonction de la composition de l'électrolyte.

Pour obtenir les données de cette étude, nous avons électrolysé différentes solutions avec une anode de Cr fondu "Merck". Les rendements de courant en Cr⁺⁶, après électrolyse de 36 coulombs, sont donnés dans le tableau XI et portés dans la figure 7. Remarquons que ces valeurs des rendements de courant en Cr⁺⁶ sont entachées de l'erreur inhérente au dosage du Cr⁺⁶ (erreur max. $\pm 0,5\%$, voir chap.II, § 2). En réalité, la reproductibilité de ces rendements de courant est plus grande que ne l'indiquent les résultats du tableau XI.

Tableau XI. Rendement de courant du chrome hexavalent dans différents milieux. Electrodes de Cr fondu "Merck".

	H ₂ SO ₄				K ₂ SO ₄	NaOH			
	4 N	2 N	N	N/5 *	5 %	N/10	N/2	N	4 N
η en	94,95	95,1	95,2	96,5	96,9	98,2	98,35	98,25	98,6
Cr ⁺⁶ %	94,85	94,9	95,5	96,5	96,9	98,3	98,55	98,3	98,4
								98,6	
moy. %	94,9	95,0	95,35	96,5	96,9	98,25	98,45	98,38	98,5

* H₂SO₄ N/5 + K₂SO₄ 5 %.

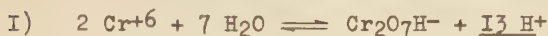


Le graphique (fig.7) du rendement de courant du Cr⁺⁶ en fonction de la composition de la solution présente deux paliers séparés par un saut abrupt. La pente du palier alcalin est nulle, de la concentration N/2 à la concentration 4N en NaOH. Le long du palier acide, de N à 4N, le rendement de courant varie très peu en fonction de la normalité de H₂SO₄.

Donc, le rendement de courant le plus constant s'obtient en solution alcaline. Toutefois ce milieu ne convient pas aux dosages coulométriques, en raison du faible pouvoir oxydant du CrO_4^{2-} .

La coulométrie du bichromate dans H_2SO_4 N à 4N semble réalisable, puisque le rendement de courant ne diminue en moyenne que de 0,1 % par unité de normalité. L'erreur qui en résulte n'est pas excessive pour un dosage coulométrique, portant sur des milliéquivalents à titrer et comprenant d'autres sources d'erreur, de même importance (réducteurs contenus dans les acides, détection du point final, etc). Il est d'ailleurs possible d'éviter cette erreur en étalonnant l'électrode de Cr avant d'effectuer l'analyse (c'est à dire en mesurant son rendement de courant en Cr^{+6}), puis en effectuant les dosages coulométriques dans une solution sulfurique de normalité approximativement identique.

Une variation d'acidité de la solution n'est pas à craindre au cours d'un dosage, car : D'une part, les solutions acides normales et plus concentrées possèdent un effet tampon marqué. D'autre part, le $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dégage autant de ions H^+ , lors de sa formation 1), qu'il en consomme en oxydant le réducteur à titrer 2).



Notons qu'au cours de l'étalonnage de l'électrode de Cr, seule la première réaction 1) à lieu. L'augmentation d'acidité qu'elle provoque, n'a jamais modifié les rendements de courant du Cr^{+6} (voir tableaux V et VI).

De ces expériences, nous concluons que cette deuxième condition est aussi satisfaite.

Troisième condition : Constance du rendement de courant du chrome hexavalent en fonction de la densité de courant.

La densité de courant, appliquée à l'anode, peut passer de 1 à 500 mA/cm² sans entraîner de variations du rendement de courant (l'électrolyte est brassé par agitation magnétique).

Donc l'anode de Cr ne se polarise pas et le rendement de courant du Cr^{+6} , en restant constant, remplit la troisième condition.

La réalisation des trois conditions, posées ci-dessus, autorise l'application de l'électrolyse anodique du Cr métallique à la coulométrie du bichromate. La préparation du réactif avec un rendement de courant de 100 % n'est pas capitale. A notre avis, l'obtention d'un rendement de courant constant est la seule base fondamentale d'une réaction coulométrique. Pour que le dosage soit

utilisable, des conditions trop strictes ne doivent pas limiter la production de ce rendement de courant constant.

II. Etalonnage de l'anode de chrome

L'emploi coulométrique du bichromate exige la connaissance du rendement de courant en Cr^{+6} obtenu dans H_2SO_4 N à 2N. On étalonne l'électrode de Cr, une fois pour toutes, avant le premier dosage. (Une anode de Cr fondu, de la grosseur d'un crayon, dont on plonge 0,5 cm dans l'électrolyte, peut servir à des centaines d'analyses). Les anodes de Cr pur fondu donnent les meilleurs résultats. (Un morceau de Cr fondu "Merck" convient parfaitement).

Principe : On électrolyse, avec une anode de Cr, une solution de H_2SO_4 ayant la même concentration que l'électrolyte des dosages à effectuer. En maintenant constante l'intensité du courant, le compte des coulombs écoulés s'obtient en multipliant ce courant par le temps d'électrolyse.

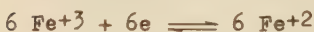
Réactions de formation du bichromate :



La quantité théorique de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{H}^-$ formé est donnée par la formule :

$$\text{Mth.} = \frac{Q_I \text{ PM}}{12 \text{ F}} \quad \begin{array}{l} \text{Mth.} = \text{Poids théorique de } \text{Cr}_2\text{O}_7^{-2} \text{ formé (gr)} \\ Q_I = \text{Nombre de coulombs écoulés (Cb)} \\ \text{PM} = \text{Poids d'une molg de } \text{Cr}_2\text{O}_7^{-2} \text{ (gr)} \\ \text{F} = 96500 \text{ coulombs (I faraday)} \end{array}$$

Puis on dose le bichromate, réellement formé au cours de l'électrolyse, par du Fe^{+2} produit coulométriquement : Méthode de Cooke-Furman (8) (voir chap.II, § 2) :



$$\text{M}_{\text{réel}} = \frac{Q_2 \text{ PM}}{6 \text{ F}} \quad \begin{array}{l} \text{M}_{\text{réel}} = \text{Poids réel de } \text{Cr}_2\text{O}_7^{-2} \text{ formé (gr)} \\ Q_2 = \text{Nombre de coulombs écoulés au cours du dosage (Cb)} \end{array}$$

On calcule le rendement de courant en Cr^{+6} , en établissant le rapport du poids de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ réellement obtenu au poids théoriquement produit par l'électrolyse :

$$\gamma^i_{\text{Cr}^{+6}} = \frac{\text{M}_{\text{réel}} 100}{\text{Mth.}} = \frac{2 Q_2 100}{Q_I} \quad (\text{en } \%)$$

A intensités de courant constantes et égales, au cours de l'électrolyse et du dosage, le rendement de courant s'obtient en doublant le temps de dosage (t_2) et en le divisant par le temps d'électrolyse (t_1) :

$$\eta_{Cr+6}^i = \frac{2 Q_2 I_{00}}{Q_I} = \frac{2 t_2 I_{00}}{t_I} \quad (\text{en } \%)$$

Lors d'un dosage par le bichromate, préparé coulométriquement, on multiplie ce rendement de courant par le nombre de coulombs électrolytiques. Ce produit donne la quantité d'électricité ayant effectivement participé à la formation du bichromate, d'où la quantité de substance titrée.

Mode opératoire :

A. Electrolyse du Cr : APPAREILS : Un b cher de 50 ml pour recevoir l'anolyte. Un tube de verre, ferm     sa base par un verre fritt   N  4, plonge dans l'anolyte. Il contient le catholyte. Anode de Cr m tallique. Cathode de Pt (1 cm  env.). Agitateur magn tique.

SOLUTIONS : Anolyte: H SO  4 N. Catholyte: H SO  4 N.

ELECTROLYSE recommand   : 18 coulombs (p.ex. 15 min.   20 mA):
 $Q_I = i t_I$

B. Dosage du Cr+6 : APPAREILS : Un r cipient de 100ml contient le catholyte. Le tube,   verre fritt  , renferme l'anolyte. Cathode de Pt (10 cm ). Anode de Pt (1 cm  env.). Dans le catholyte:  lectrodes Pt-W, reli  es   un potentiom tre, pour indiquer le point final. Agitateur magn tique. Courant d'azote (1 bulle par sec).

SOLUTIONS : Catholyte: 15 ml sol. 0,6 N Fe (SO ) (NH ) +24H O dans H SO  4N + 1 ml H SO  (d = 1,84) + 1 ml H PO  (d = 1,70).
 Anolyte: K SO  5 %.

ELECTROLYSE : Verser quelques gouttes d'une solution   0,01 % de K Cr O , pour oxyder les r ducteurs contenus dans le catholyte. R duire l'exc s de K Cr O  par le Fe   obtenu coul m triquement. Arr ter l' lectrolyse juste au saut de potentiel marquant le point final. Ajouter au catholyte la solution de bichromate   doser. Titrer coul m triquement jusqu'au point final. On obtient : $Q_2 = i t_2$

Les valeurs Q_I et Q_2 , port  es dans l' quation ci-dessus, donnent le rendement de courant en Cr+6.

CHAPITRE QUATRE

APPLICATION DE LA COULOMETRIE BICHROMATOMETRIQUE

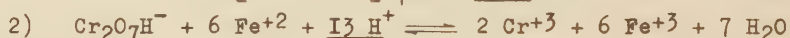
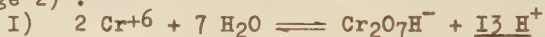
(OU DICHROMATOMETRIQUE) A QUELQUES DOSAGES

I. Dosage coulométrique du fer bivalent par le bichromate

Principe :

Le Fe^{+2} est oxydé par le bichromate obtenu coulométriquement. Le pouvoir oxydant du bichromate (env. 1 v à pH 0) n'est suffisant qu'en milieu acide. Dès que le pH dépasse 2 la réaction d'oxydation est trop lente.

Il n'y a pas de variation de pH au cours du dosage car les ions H^+ , formés lors de la préparation électrolytique du bichromate I), compensent la consommation de ces ions par la réaction de dosage 2) :

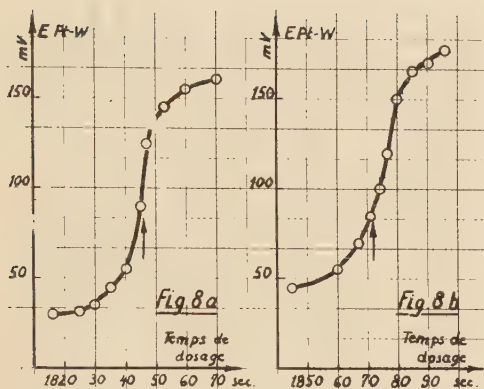


Un indicateur redox signale la fin du dosage. On peut aussi détecter le point final en mesurant le saut de potentiel d'un couple Pt-W ou d'une électrode de Pt par rapport à l'électrode de référence $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ saturé.

Détection du point final :

L'acide diphenylamine-p-sulfonique ($E_{\text{vir.}} = 0,84 \text{ v}$ à pH 0) est l'indicateur redox convenant le mieux à ce dosage. L'apparition, en solution bichromique, d'une teinte sensible (grise), avant le point final, facilite l'observation du virage. Incolore au cours de ce dosage, cet indicateur passe, au point final, du gris au violet.

En conjuguant la mesure potentiométrique du point final à son observation colorimétrique, nous obtenons les graphiques suivants (fig.8) :

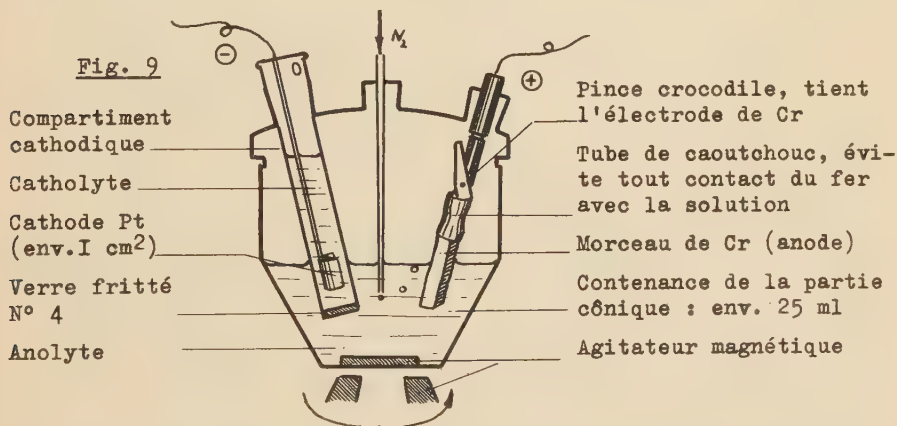


La fig.8a montre le saut potentiométrique obtenu avec les électrodes indicatrices Pt-W. La solution contient de l'acide phosphorique pour complexer le Fe^{+3} . La flèche indique le point de virage de l'indicateur (gris au violet). La fig.8b représente la même expérience, mais sans acide phosphorique.

En présence de H_3PO_4 le point d'inflexion du saut potentiométrique et le virage de l'indicateur se confondent. Sans H_3PO_4 , le virage colorimétrique a lieu quelques secondes (3 à 6 sec) avant le point final et provoque ainsi une erreur par défaut.

Appareils :

Un coulomètre "Metrohm", type E 2II, fournit les courants constants (courants de 0,03 à 20 mA). Nous avons utilisé la cuve universelle "Metrohm" comme récipient d'électrolyse (fig.9), mais un bécher, fermé par un bouchon, convient très bien.



Mode opératoire :

SOLUTIONS : Anolyte: Le Fe^{+2} est dissous dans H_2SO_4 N (25 à 50 ml, le volume ne joue pas de rôle) + 0,5 ml H_3PO_4 (d = 1,70) + 1 goutte d'une solution à 0,1 % d'acide diphénylamine-p-sulfonique. Catholyte: H_2SO_4 N ou K_2SO_4 5 %.

Choisir le courant d'électrolyse en fonction de la prise de Fe^{+2} , p.ex. :

PRISE DE Fe^{+2}	COURANT	TEMPS APPROXIMATIF DE DOSAGE
env. 10 mg	20 mA	env. 30 minutes (pour un rendement
" 5 "	20 "	" 15 " de courant en Cr^{+6}
" 1 "	10 "	" 6 " de 95 % environ)
" 1 "	3 "	" 20 "
" 0,1 "	1 "	" 6 "
" 0,1 "	0,3 "	" 20 "

Arrêter le courant au point final : Virage du gris au violet. Noter le temps d'électrolyse : t.

Calculs :

Le nombre de coulombs nécessaires à cette analyse est donné par :

$$Q = i t$$

Q = nombre de coulombs écoulés (coulombs)
i = courant constant (Amp)
t = temps de dosage (secondes)

On calcule le poids de fer dosé par la formule :

$$M = \frac{\eta_i Q \text{ PA}_{\text{Fe}}}{100 \cdot 2 F}$$

M = poids de fer dosé (gr)
 η_i = rendement de courant en Cr^{+6} (%)
Q = nombre de coulombs écoulés (coulombs)
PA = poids d'un atome de Fe (55,85 gr)
F = 96500 coulombs (1 faraday)
2 vient de ce qu'il faut 6 F pour former Cr^{+6} , lequel oxyde 3 Fe^{+2} .

*Voir étalonnage de l'électrode de Cr : chap. III, § 2.

Résultats expérimentaux :

A. Dosage d'environ 10 mg de fer : Nous prenons, à chaque essai, 25 ml d'une solution contenant 2,9212 gr/l de $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ ("Merck" pro anal.) dans H_2SO_4 N et nous ajoutons 0,5 ml H_3PO_4 conc. Cette solution n'étant pas stable, nous en vérifions le titre par dosage volumétrique. i (constant) = 20 mA. Le rendement de courant de l'anode (η_i) = 95 %.

Les résultats obtenus sont inscrits dans le tableau XII (page suivante).

B. Dosage d'environ 100 μ de fer : Pour ne pas trop diluer nos solutions, nous avons utilisé la micro-cuve "Metrohm" qui permet

d'électrolyser 10 ml d'anolyte. Prise 10 ml d'une solution de sel de Mohr (0,7303 gr/l) dans H_2SO_4 N + 0,05 ml H_3PO_4 . Le dosage volumétrique, de si petites quantités de fer, ne pouvant pas servir de référence dans ce cas, nous nous contentons de déterminer la reproductibilité de la méthode : Tableau XIII.

Tableau XIII. Dosage d'environ 100 γ de fer. Détermination de la reproductibilité de la méthode

Tableau XII. Dosage d'environ 10 mg de fer. Dosage coulométrique comparé au dosage volumétrique.

Fe dosé par coulométrie mg	Fe dosé par volumétrie mg	Différence en %
10,19	10,15	+ 0,4
10,14	"	- 0,1
10,16	"	+ 0,1
10,01	10,05	- 0,4
10,00	"	- 0,5
10,64	10,61	+ 0,3
10,12	10,15	- 0,3
10,12	"	- 0,3
10,06	10,05	+ 0,1
10,04	10,04	0,0
10,03	10,04	- 0,1

Fe dosé coulométriquement		Ecart en % par rapport à la moy.	
Série I	Série II	Série I	Série II
II6 γ	II0 γ	+ 0,4	- 4,1
II8	II6	+ 2,2	+ 1,1
II0	II8	- 4,8	+ 2,9
II6	II3	+ 0,4	- 1,5
II0	II6	- 4,8	+ 1,1
II6	II0	+ 0,4	- 4,1
II21	II6	+ 4,8	+ 1,1
II6	II3	+ 0,4	- 1,5
II6	II0	+ 0,4	- 4,1
II6	II3	+ 0,4	- 1,5
II6	II3	+ 0,4	- 1,5
II5,545	I30		+13,3
	II0		- 4,1
	II3		- 1,5
	II21		+ 5,5
	II0		- 4,1
	II8		+ 2,9
	II4,706		

Dans le cas du dosage de 10 mg de fer, le calcul statistique indique une différence max. de $\pm 0,64$ % (intervalle fiduciaire) (seuil de sécurité = 95). Dans les dosages de 100 γ de fer, l'intervalle fiduciaire vaut ± 6 % pour la série I et $\pm 9,5$ % pour la série II (seuil de sécur. 95).

Ces dosages ont été effectués sans prendre de précautions spéciales, comme c'est le cas lorsqu'on fait des analyses courantes. On peut améliorer les résultats en travaillant avec plus de minutie.

II. Vérification de l'hypothèse formulée au sujet de l'oxydation, en ions H^+ , de l'hydrogène contenu dans les électrodes Pt - C

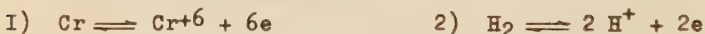
Nous avons décrit, au chapitre II, § 3, le procédé de fabri-

cation des électrodes Pt-Cr. Le dépôt de Cr métallique s'accompagne toujours d'un fort dégagement d'hydrogène. Le Cr électrolytique, ainsi obtenu, peut contenir passablement de ce gaz. Entre autres travaux à ce sujet, signalons les études de Snavely-Faust (17) Hüttig-Brodkorb (18) et Potter-Lukens (19) qui trouvent respectivement, dans les chromages durs, 0,05 %, 0,45 % et 0,13 % d'H₂ incluant.

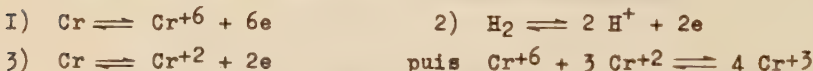
Les dosages du bichromate, obtenu par électrolyse avec une anode Pt-Cr, donnent toujours un rendement de courant en Cr⁺⁶ voisin de 87 %, dans K₂SO₄ (voir tableaux IV et V). Rappelons que l'analyse qualitative n'a pas permis de déceler la présence de Cr⁺³. A ce propos une remarque s'impose : L'analyse qualitative du Cr⁺³ (que l'on précipite en Cr(OH)₃) n'est pas très sensible. Sur une électrolyse de 36 coulombs, une quantité de Cr⁺³, correspondant à un rendement de courant de 2 %, n'est pas décelable. Mais dans le cas présent, si les 13 % du rendement de courant avaient produit du Cr⁺³, l'analyse qualitative aurait donné un précipité visible de Cr(OH)₃; nous l'avons vérifié par un témoin (chap. II, § 3).

Pour expliquer ces résultats, nous avons émis l'hypothèse suivante : L'hydrogène, contenu dans le Cr électrolytique, s'oxyde en ions H⁺ lorsque l'électrode Pt-Cr est utilisée à l'anode. Cette réaction peut expliquer le manque de rendement de courant en Cr⁺⁶. Mais une petite partie du rendement de courant manquant doit probablement être attribuée à la présence d'un peu de Cr⁺³.

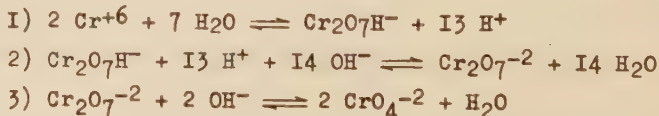
En résumé, le courant d'électrolyse se partage entre deux réactions : Première hypothèse

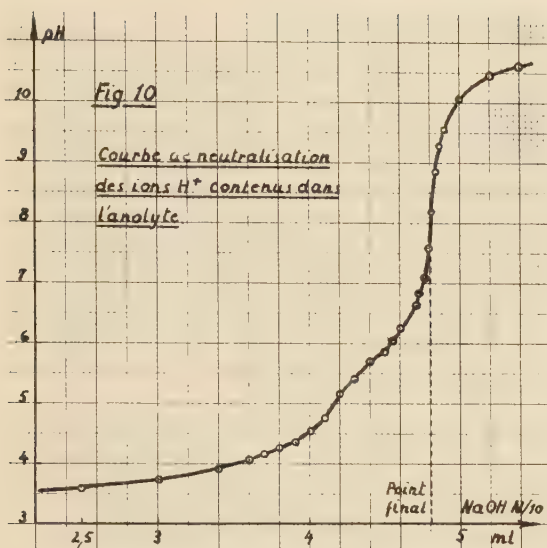


Ou entre trois réactions : Deuxième hypothèse



Il est possible de vérifier ces hypothèses en mesurant l'acidité de la solution, après l'électrolyse. A l'augmentation d'acidité de l'anolyte, provenant de la formation de Cr₂O₇⁻², doit s'ajouter l'acidité produite par l'oxydation de l'hydrogène en ions H⁺. La formation d'une molécule de Cr₂O₇⁻² libère 14 H⁺ (1). Nous neutralisons cette acidité par NaOH N/10 (2). Au cours de la neutralisation le Cr₂O₇⁻² se transforme en CrO₄⁻² (3). Il faut, au total, 16 OH⁻ pour neutraliser une molécule de Cr₂O₇⁻², formée par électrolyse :



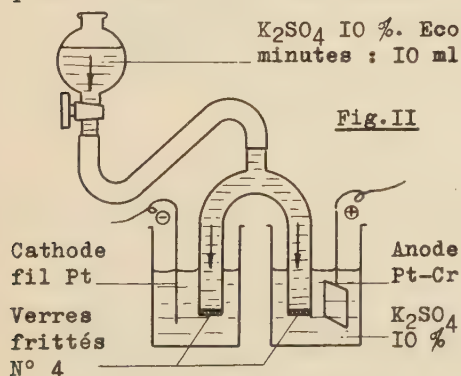


Cette transformation graduelle du bichromate en chromate donne une forme particulière à la courbe de neutralisation, fig. 10.

Vérification expérimentale de ces hypothèses

APPAREILS :

La séparation des compartiments anodique et cathodique, par un pont d'électrolyte ou un verre fritté, n'empêche pas les ions H^+ ou OH^- , produits respectivement à l'anode et à la cathode, de diffuser d'un compartiment à l'autre. Après de nombreuses expériences, la mise au point d'un pont à écoulement continu nous a permis d'éviter cet inconvénient. (fig. II)



L'absence de perte d'acidité par diffusion a été prouvée en électrolysant une solution de K_2SO_4 10 % avec deux électrodes de Pt : Après électrolyse de 36 coulombs (30 minutes à 20 mA) nous avons trouvé, expérimentalement, autant de ions H^+ que prévu théoriquement.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX :

Nous avons électrolysé une solution de K_2SO_4 10 % avec une anode de Pt-Cr. Le courant d'électrolyse, constant, est de 20 mA, la durée de 30 minutes (36 coulombs). L'électrolyse terminée, nous neutralisons l'anolyte par NaOH N/10, en mesurant l'augmentation de son pH au moyen d'une électrode de verre. Une série de quatre expériences donne des courbes de neutralisation identiques. La figure 10 montre la variation du pH de l'anolyte en fonction du nombre de ml de NaOH N/10. Le point final, à pH 8, situé à 4,81 ml de NaOH N/10, correspond à 0,000481 gr H^+ neutralisé. Les dosages du Cr^{+6} donnent : η moyen = $86,9 \pm 0,3 \%$ (erreur estimée sur la moyenne : $\pm 0,3$).

Première hypothèse : Formation de Cr^{+6} et H^+

$$\begin{array}{lcl} \eta \text{ en } Cr^{+6} & = & 86,9 \pm 0,3 \% \\ \eta \text{ en } H^+ \text{ (différence à 100 \%)} & = & 13,1 \pm 0,3 \% \end{array} \quad \text{Sur 36 Cb} \quad \left\{ \begin{array}{l} 31,284 \pm 0,108 \text{ Cb} \\ 4,716 \pm 0,108 \text{ Cb} \end{array} \right.$$

$$\begin{array}{lcl} 6 \text{ 96500} & \text{---} & Cr^{+6} & \text{---} & 8 \text{ } H^+ \text{ (8 gr)} \\ 31,284 \pm 0,108 & \text{---} & x_1 & & \end{array} \quad x_1 = 0,0004322 \text{ gr} \pm 1,5 \text{ } \gamma \text{ } H^+$$

$$\begin{array}{lcl} 96500 & \text{-----} & H^+ \text{ (1 gr)} \\ 4,716 \pm 0,108 & \text{---} & x_2 & & \end{array} \quad x_2 = 0,0000488 \text{ gr} \mp 1,1 \text{ } \gamma \text{ } H^+$$

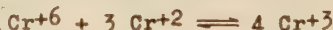
Remarquons que les erreurs, de signes contraires, se compensent largement.

Théor. $0,0004810 \text{ gr} \pm 0,4 \text{ } \gamma \text{ } H^+$
(Expér. $0,000481 \text{ gr} \pm 1 \text{ } \gamma \text{ } H^+$)

Le résultat expérimental vérifie exactement cette première hypothèse.

Deuxième hypothèse : Formation de Cr^{+6} , H^+ et Cr^{+3}

Nous estimons à $2 \pm 0,4 \%$ du rendement de courant total, la quantité de Cr^{+3} obtenu en milieu K_2SO_4 . (voir tableaux IX et X : Cr^{+3} trouvé dans K_2SO_4 avec les électrodes "Merck" et "Torre"). Ces 2 % en Cr^{+3} proviennent de la formation de Cr^{+2} , puis de son oxydation en Cr^{+3} par le Cr^{+6} (théorie de Grube) :



Electrons mis en jeu: 6e 3.2e

Donc, sur les 2 % de rendement de courant en Cr^{+3} : $1 \pm 0,2 \%$ revient à la formation de Cr^{+6} et $1 \pm 0,2 \%$ à celle de Cr^{+2} .

$$\eta \text{ en } Cr^{+6} = 86,9 + 1 = 87,9 \pm 0,3 \% \text{ --- } 0,0004372 \text{ gr} \pm 1,5 \text{ } \gamma \text{ } H^+$$

$$\eta \text{ en } H^+ \text{ (diff. à 100 \%)} = 11,1 \pm 0,3 \% \text{ --- } 0,0000414 \text{ gr} \mp 1,1 \text{ } \gamma \text{ } H^+$$

$$\begin{array}{lcl} \eta \text{ en } Cr^{+2} & = & 1 \% \text{ env.} \\ & & \text{Th. } 0,0004786 \text{ gr} \pm 0,4 \text{ } \gamma \text{ } H^+ \\ & & \text{(Exp. } 0,000481 \text{ gr} \pm 1 \text{ } \gamma \text{ } H^+) \end{array}$$

Les deux résultats, calculés avec leurs limites d'erreur, ne

se recouvrent pas. Le résultat expérimental, plus élevé, vérifie le résultat théorique, en moyenne, à + 0,5 % près.

Puis cette électrode de Cr a été dégazée dans le vide (20 mm Hg) pendant 4 heures à 100°. Après cette opération, la courbe de neutralisation, toujours de même allure, donne un point final à 4,97 ml NaOH N/10 (= 0,000497 gr $\pm$ 1 γ H⁺). Le dosage du bichromate formé donne 98,1 $\pm$ 0,5 % de rendement de courant en Cr⁺⁶ (erreur $\pm$ 0,5, car un seul dosage !).

Première hypothèse : Formation Cr⁺⁶ et H⁺.

$$\begin{aligned} \eta_i \text{ en Cr}^{+6} &= 98,1 \pm 0,5 \% \text{ ---- } 0,0004879 \text{ gr } \pm 2,5 \gamma \text{ H}^+ \\ \eta_i \text{ en H}^+ \text{ (diff. à 100\%)} &= 1,9 \pm 0,5 \% \text{ ---- } 0,0000070 \text{ gr } \pm 1,9 \gamma \text{ H}^+ \\ \text{Théor.} &0,0004949 \text{ gr } \pm 0,6 \gamma \text{ H}^+ \\ \text{(Expér.} &0,000497 \text{ gr } \pm 1 \gamma \text{ H}^+) \end{aligned}$$

Le résultat expérimental dépasse de 0,4 %, en moyenne, le résultat théorique.

Deuxième hypothèse : Formation de Cr⁺⁶, H⁺ et Cr⁺³.

Le rendement de courant en Cr⁺³ ne peut pas dépasser 1,9 $\pm$ 0,5 %.

$$\begin{aligned} \eta_i \text{ en Cr}^{+6} &= 98,1 \pm 0,5 + 0,95 \pm 0,25 = 99,05 \pm 0,25 \% \text{ ---- } x_{th}. \\ \eta_i \text{ en H}^+ \text{ (diff. à 100\%)} &= 0 \\ \eta_i \text{ en Cr}^{+2} &= 0,95 \pm 0,25 \% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} x_{th}. &= 0,000492 \text{ gr } \pm 1,2 \gamma \text{ H}^+ \\ \text{Exp.} &0,000497 \text{ gr } \pm 1 \gamma \text{ H}^+ \end{aligned}$$

Ici encore, le résultat expérimental est plus élevé : + 1 %, en moyenne.

Conclusion :

Les résultats expérimentaux vérifient mieux la première hypothèse que la seconde.

Pour la première hypothèse : La valeur trouvée pour le Cr non traité est théorique, celle pour le Cr deshydrogéné tombe un peu en dehors des erreurs de dosage (erreur relative + 0,4 %).

En comparant les résultats expérimentaux avec les valeurs théoriques, données par la deuxième hypothèse, on trouve, pour le Cr non traité comme pour le Cr deshydrogéné, deux erreurs qui dépassent les erreurs expérimentales : respectivement + 0,5 % et + 1 %.

Donc l'hypothèse de formation de Cr⁺⁶ et H⁺, par électrolyse anodique des électrodes Pt-Cr, semble vérifiée. Cependant, dans le cas du Cr deshydrogéné, ce résultat paraît douteux, puisque nous avons toujours trouvé du Cr⁺³ après oxydation électrolytique des anodes de Cr "Merck" ou "Torre".

Application de cette étude au dosage de l'hydrogène inclu
dans le chrome électrolytique

On opère comme ci-dessus. Il faut connaître le nombre de coulombs électrolysés, doser l'acidité de l'anolyte et le Cr^{+6} formé.

On tire, de ces données, le poids de Cr passé en solution et le poids d'hydrogène oxydé. Par exemple (expérience ci-dessus) :
Après électrolyse de 36 coulombs :

Dosage Cr^{+6} : $31,284 \pm 0,108$ coulombs (erreur de dosage $\pm 0,3 \%$, sur la moyenne de 4 dosages).

Dosage acidité de l'anolyte : $4,81 \text{ ml NaOH N/10} \pm 0,01 \text{ ml}$.

$31,284 \pm 0,108 \text{ Cb pour } \text{Cr}^{+6}$, libèrent : $6.96500 \text{ ----- } 8 \text{ H}^+ (8 \text{ gr})$
 $31,284 \pm 0,108 \text{ --- } x$

$x = 0,0004322 \text{ gr} \pm 1,5 \%$ H^+ (erreur relative $\pm 0,35 \%$)

L'oxydation de H_2 fournit : $\text{H}^+ \text{ total} - \text{H}^+ \text{ de } \text{Cr}^{+6} = \text{H}^+ \text{ de } \text{H}_2$

$0,000481 \text{ gr} \pm 1 \%$ - $0,000432 \text{ gr} \pm 1,5 \%$ = $0,000049 \text{ gr} \pm 2,5 \%$ H^+
(erreur relative max. $\pm 5 \%$)

Cr mis en solution : $6.96500 \text{ --- } \text{Cr}^{+6} (52 \text{ gr})$
 $31,284 \pm 0,108 \text{ -- } y$

$y = 0,002809 \text{ gr} \pm 9 \%$ Cr^{+6} (erreur relative $\pm 0,3 \%$)

Le rapport pondéral vaut :
(dans l'anolyte et dans l'électrode de Cr).

Cr	$98,3 \pm 0,3 \%$
H_2	$1,7 \pm 0,1 \%$

Ce dosage est réalisable à la condition que le Cr et l' H_2 s'oxydent et entrent en solution dans la même proportion que leur rapport pondéral dans l'électrode. Cette nouvelle hypothèse est très difficile à vérifier.

CHAPITRE CINQ

ETUDE DU DOSAGE DE PETITES QUANTITES DE CHROME TRIVALENT

EN PRESENCE DE BICHROMATE

I. Introduction

Utilité de ce dosage :

L'oxydation anodique du Cr métallique en Cr^{+6} ne s'effectue pas avec un rendement de courant de 100 %. La réaction parasite, affectant le rendement de courant, est la formation de Cr^{+3} . Nous en avons constaté la présence qualitativement (voir chap.II, § 4). Son dosage s'imposait donc pour connaître la part de cette réaction dans l'électrolyse qui nous intéresse.

Bibliographie :

Le problème du dosage de peu de Cr^{+3} en présence de beaucoup de Cr^{+6} a été peu étudié. On oxyde généralement le Cr^{+3} en Cr^{+6} pour le doser en chromate. Cette méthode ne convient pas lorsque la quantité de Cr^{+3} à mesurer se confond avec l'erreur inhérente au dosage du Cr^{+6} .

Mentionnons quelques méthodes de dosage du Cr^{+3} : Un dosage colorimétrique du Cr^{+3} , très peu sensible (II). Les méthodes volumétriques d'oxydation du Cr^{+3} en milieu alcalin : par KMnO_4 en excès et retour par HCOOH (I2) et par $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ en présence d'un catalyseur (I3). Enfin les titrages cérimétriques du Cr^{+3} en solution acide, étudiés par Villard-Young (I4) et (I5).

Méthode de Villard et Young :

Cette méthode convient à notre cas, car l'analyse s'effectue en solution acide, milieu de notre électrolyse. Nous l'avons adaptée en micro-dosage.

Dans leur premier article (I4) Villard et Young signalent :

a) L'oxydation directe du Cr^{+3} par $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ est impossible, même

à chaud.

- b) Avec un excès de Ce^{+4} (excès de $1/3$ env.) l'oxydation du Cr^{+3} est complète et très rapide à chaud.
- c) L'excès de Ce^{+4} est réduit en retour, à $50-60^\circ$, par NaNO_2 ou $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Avec NaNO_2 le saut de potentiel est plus marqué.
- d) Ce dosage se fait en milieu H_2SO_4 , HNO_3 ou HClO_4 . L'oxydation est plus rapide dans HNO_3 et HClO_4 .

REACTIFS : Ce^{+4} 0,1 N dans H_2SO_4 N et NaNO_2 0,1 N.

QUANTITES A DOSER : 50 mg Cr^{+3} dans 100 à 150 ml de solution.

DETERMINATION DU POINT FINAL : Par potentiométrie: Avec les électrodes Pt-Ag/AgCl/KCl_s ou les électrodes différentielles de Pt(I6) .

Dans une publication postérieure (I5) les auteurs appliquent leur méthode au dosage du Cr^{+3} dans les bains de chromage et dans CrO_3 .

II. Quelques essais de dosage du chrome trivalent

A. Dosage direct du chrome trivalent par le cérium tétravalent

Nous avons essayé d'oxyder directement le Cr^{+3} par le Ce^{+4} . En milieu acide perchlorique le potentiel élevé du Ce^{+4} (E_0 $\text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{+3} = 1,70$ v dans HClO_4 N) devrait permettre cette opération. A cet effet il est nécessaire d'utiliser une solution de Ce^{+4} N/500 dans HClO_4 N. Le $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se dissout mal dans HClO_4 N et ne permet pas d'obtenir une solution plus concentrée. Cette solution cérique est instable et doit être titrée chaque jour.

Conformément à ce que Villard et Young avaient signalé (I4), le dosage direct du Cr^{+3} par le Ce^{+4} n'est pas réalisable. Les résultats non reproductibles proviennent d'une oxydation trop lente; ceci même en présence d'un catalyseur. Le TlCl et le AgNO_3 (1 mole de catalyseur pour 100 moles de Cr^{+3}) catalysent nettement la réaction. Le TlCl paraît le plus favorable. Mais cette oxydation reste très lente, surtout en présence d'un excès de Cr^{+6} .

B. Oxydation du chrome trivalent par un excès de cérium tétravalent et titrage en retour par le fer bivalent obtenu coulométriquement

Lorsque l'oxydation du Cr^{+3} par le Ce^{+4} est complète, les potentiels des systèmes $\text{Cr}^{+6}/\text{Cr}^{+3}$ et $\text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{+3}$ sont égaux. Mais l'éloignement des potentiels normaux devrait permettre la réduction séparée des deux systèmes. En suivant cette réduction potentiométriquement les sauts de potentiel doivent apparaître séparément.

Pratiquement, nos différents essais ne montrent qu'un seul saut, totalisant la somme du Ce^{+4} et du Cr^{+6} en solution.

III. Dosage du chrome trivalent oxydé par le cérium tétravalent, en excès. Retour par le nitrite de sodium

Mis en échec par les essais d'oxydation directe, nous reprenons les travaux de Villard et Young et titrons par la méthode indirecte.

Principe de la méthode :

Le Cr⁺³ est oxydé en Cr⁺⁶ par un excès de Ce⁺⁴, en solution acide chaude :



Puis on dose en retour l'excès de Ce⁺⁴ par NaNO₂, à chaud pour que la vitesse de réaction soit suffisante :



(La réduction du Ce⁺⁴ doit être facilitée par un pH alcalin. Mais Ce(OH)₄ précipite dès que le pH dépasse 1). Le point final s'observe potentiométriquement.

Notre dosage se différencie de celui de Villard et Young par la quantité, au moins cent fois plus petite, de Cr⁺³ à doser. Nos électrolyses anodiques du Cr métallique mettent en solution les quantités suivantes de Cr⁺³ et Cr⁺⁶ :

ELECTROLYSE :		36 coulombs		9 coulombs		Rapport des
		Cr+6	Cr+3	Cr+6	Cr+3	concentr.
H ₂ SO ₄ N	env.	3,1 mg	270 γ	env. 775 γ	67 γ	II/I
NaOH N	env.	3.2 mg	32 γ	env. 800 γ	8 γ	100/I

Appareils :

Deux microburettes de 3 à 5 ml contiennent Ce⁺⁴ et NaNO₂.

Un agitateur magnétique, combiné à une plaque chauffante, pour le dosage potentiométrique en retour, à chaud.

Un potentiomètre comme indicateur de point final, relié à un couple Pt-W ou à deux électrodes différentielles de Pt (I6).

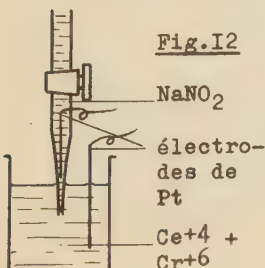


Fig. I2

Les systèmes à électrode de référence (ECS) ne sont pas utilisables. A chaud les courants de convection, produits dans le pont d'électrolyte, provoquent des variations de potentiel. Nous recommandons l'emploi : I) Des électrodes Pt-W. Ce couple donne des sauts bien formés et très reproductibles. L'électrode de W doit être nettoyée souvent, car elle subit une légère

attaque dans les solutions cériques chaudes.

2) Des électrodes différentielles de Pt. (fig. I2) Un fil de Pt, fixé dans le capillaire de la burette, baigne dans la solution de NaNO_2 de concentration constante. Il joue le rôle d'électrode de référence. L'autre électrode de Pt plonge dans la solution cérique et suit sa diminution de potentiel au fur et à mesure de la réduction. Le bec capillaire de la burette plonge dans la solution et sert de pont. Les sauts de potentiel au point final sont bien marqués. Ces électrodes différentielles de Pt présentent un inconvénient : En raison de la température élevée, maintenue au cours du dosage, des bulles de gaz se développent parfois dans le tube capillaire. En créant une forte résistance ohmique, elles diminuent notablement la différence de potentiel. On les chasse en faisant couler brusquement un peu de NaNO_2 .

Mode opératoire :

SOLUTIONS : Ce^{+4} env. N/100 - NaNO_2 env. N/100, pour doser I mg à 100 γ de Cr^{+3} . Ce^{+4} env. N/250 - NaNO_2 env. N/250, pour doser 100 γ à 10 γ de Cr^{+3} . La solution cérique est préparée à partir de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ dissous dans H_2SO_4 N. On peut titrer cette solution, à chaud, par rapport à $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, sans ajouter de H_2SO_4 si elle en contient déjà. Nous recommandons, pour titrer les solutions cériques N/100 et N/250, la méthode coulométrique de réduction du Ce^{+4} par Fe^{+2} : Cooke-Furman (7) (Dosage identique à celui du Cr^{+6} , voir chap. II, § 2). Le NaNO_2 est titré par rapport au Ce^{+4} . Ces solutions ont conservé leur titre constant, pendant deux mois.

On acidifie la solution de Cr^{+3} par I ml H_2SO_4 5 N pour 20 à 25 ml de solution. Avec une microburette, on ajoute un excès de Ce^{+4} (excès de 1/3 au minimum par rapport à la quantité stoechiométrique). Chauffer 10 minutes à 70 à 80°, puis titrer en retour par NaNO_2 , à 70° env., en agitant. Le point final s'observe potentiométriquement.

Résultats expérimentaux :

Dans toutes les expériences qui suivent, le Cr^{+3} a été introduit dans la solution comme alun chromique : $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 + 12 \text{H}_2\text{O}$ ("Merck"). Nous avons préparé, par pesée, une solution de la concentration désirée. Ce sel de Cr^{+3} n'étant pas un standard, le titre de cette solution n'est pas exactement connu. Dans ces conditions, les résultats que nous donnons caractérisent la dispersion des mesures, c'est à dire la précision de la méthode de dosage. Ils sont donnés par rapport à la moyenne des mesures. Ces valeurs ne permettent pas de déterminer l'exactitude de la méthode, définie par l'écart entre la moyenne des dosages et la quantité réelle de Cr^{+3} en solution.

Par dosage à blanc, nous déterminons la quantité de réducteurs introduits avec le Cr^{+6} ajouté. Les résultats des tableaux XIV, XV et XVI ont été corrigés par déduction de ces quantités.

A. Dosages de 1 mg à 125 γ Cr^{+3} , en présence de Cr^{+6} :

Ce^{+4} N/77 (titre en Ce^{+4} = 1,82 IO-3 gr/ml) - NaNO_2 N/95.

Volume total des solutions : 25 à 50 ml.

Point final potentiométrique : Electrodes différentielles de Pt ou Pt-W.

Série I : De 1 mg à 125 γ Cr^{+3} - Milieu sulfurique (1 ml H_2SO_4 5N)
De 10 à 1,25 mg Cr^{+6} (10 fois plus que Cr^{+3}) - Electrodes Pt-Pt : Saut de potentiel = 0,3 v env.

Série II : Idem I, mais 100 fois plus de Cr^{+6} que de Cr^{+3} : De 100 à 12,5 mg Cr^{+6} - Saut de potentiel = 0,15 v env.

Série III : Idem II, mais élect. Pt-W : Saut pot. = 0,2 v env.

Tableau XIV. Dosages de 1 mg à 125 γ Cr^{+3} , en présence de Cr^{+6}

Prises de Cr^{+3} (γ)	Dosages Cr^{+3} (en γ)			Erreurs relatives (en %)		
	I	II	III	I	II	III
1000	1020	985	1022	+ 2	- 1,5	+ 2,2
500	502	504	508	+ 0,4	+ 0,8	+ 1,6
250	250	244	262	0	- 2,4	+ 4,8
125	122	130	122	- 2,4	+ 4	- 2,4

B. Dosages de 200 à 40 γ Cr^{+3} , en présence ou non de Cr^{+6} :

Ce^{+4} N/77 (titre en Ce^{+4} = 1,82 IO-3 gr/ml) - NaNO_2 , plusieurs solutions : N/90 à N/140.

Volume total des solutions : 25 à 30 ml.

Point final potentiométrique : Electrodes différentielles Pt-Pt.

Série I : De 200 à 40 γ Cr^{+3} - milieu sulfurique (1 ml H_2SO_4 c.)
Sans Cr^{+6} - Saut potentiométrique = 0,25 v env.

Série II : Idem I, mais 10 fois plus de Cr^{+6} que de Cr^{+3} : De 2 mg à 400 γ Cr^{+6} - Saut pot. = 0,2 v env.

Série III : Idem I, mais 100 fois plus de Cr^{+6} que de Cr^{+3} : De 20 à 4 mg Cr^{+6} - Saut pot. = 0,2 v env.

Série IV : De 200 à 40 γ Cr^{+3} - Milieu nitrique (1 ml HNO_3 conc.)
Sans Cr^{+6} - Saut potentiométrique = 0,3 v env.

REMARQUES : Quelques essais, effectués en présence de catalyseurs (TiCl_3 , AgNO_3), donnent les mêmes résultats. Leur emploi est donc inutile.

En dosant le Cr^{+3} en présence de 1000 fois plus de Cr^{+6} , les électrodes Pt-W donnent encore une chute de potentiel de 0,1 v, au point final. Le point final peut être apprécié, mais la précision est moins bonne.

Les dosages de la série IV donnent des valeurs trop fortes. Ces erreurs, toutes positives, proviennent probablement d'impuretés introduites dans la solution.

Tableau XV. Dosages de 200 à 40 γ Cr⁺³

Prises γ Cr ⁺³	Dosages Cr ⁺³ (en γ)				Erreurs relatives (en %)			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV
200	20I	202	202	210	+ 0,5	+ I	+ I	+ 5
	I99	200	200	208	- 0,5	0	0	+ 4
	I98				- I			
160	I60	I60	I60	I62	0	0	0	+ I,2
	I64	I60	I58	I62	+ 2,5	0	- I,2	+ I,2
	I59				- 0,6			
120	I19	I20	I20	I2I	- 0,8	0	0	+ 0,8
	I19	I20	I20	I2I	- 0,8	0	0	+ 0,8
	I22				+ I,7			
80	82	80	80	82	+ 2,5	0	0	+ 2,5
	82	80	80	8I	+ 2,5	0	0	+ I,2
	80				0			
40	43	42	38	42	+ 7,5	+ 5	- 5	+ 5
	43	40	38	42	+ 7,5	0	- 5	+ 5
	40				0			

C. Dosages de 100 à 12,5 γ Cr⁺³, en présence ou non de Cr⁺⁶ :

Ce⁺⁴ N/194 (titre en Ce⁺⁴ = 0,72 10^{-3} gr/ml) - NaNO₂ N/250.

Volume total des solutions : 25 ml env.

Point final potentiométrique : Electrodes différentielles Pt-Pt.

Tableau XVI. Dosages de 100 à 12,5 γ Cr⁺³. Sans Cr⁺⁶ (I et II), avec IO (III) et IOO (IV) fois plus Cr⁺⁶ que de Cr⁺³

Prises γ Cr ⁺³	Dosages Cr ⁺³ (en γ)				Erreurs relatives (en %)			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV
100	IOI	IOO	IOO	IOI	+ I	0	0	+ I
	98	99	99		- 2	- I	- I	
50	54	5I	5I	50	+ 8	+ 2	+ 2	0
	47	50	5I		- 6	0	+ 2	
25	26	25	26	25	+ 4	0	+ 4	0
	25	26			0	+ 4		
12,5	I4	I6	IO	I4	+I2	+28	-20	+I2
	I2	2I			- 4	+68		

Séries I et II : De I00 à I2,5 γ Cr+3 - Milieu sulfurique (I ml H₂SO₄ 5N) - Sans Cr+6 - Saut pot. = 0,3 v env.
 Série III : Idem I - I mg à I25 γ Cr+6 - Saut pot. = 0,25 v env.
 Série IV : Idem I - I0 à I,25 mg Cr+6 - Saut pot. = 0,2 v env.

D. Etude statistique de la précision de cette méthode :

On a fait I9 dosages identiques. Prises : I00 γ Cr+3 - I mg Cr+6 - 2 ml Ce+4 0,0II5 N. NaNO₂ 0,00965 N. Vol. solut.: 25 ml. Point final potentiométrique : Electrodes Pt-W.

Tableau XVII. I9 dosages de I00 γ Cr+3 en présence de I mg Cr+6

ml NaNO ₂ (en retour)	I,74	I,76	I,77	I,78	I,79	I,8I	moy. ($\bar{X}$)
ml Ce+4 pr oxyd. Cr+3	0,538	0,52I	0,5I3	0,505	0,496	0,479	
γ Cr+3 dosés (X_1)	I07	I04	I02	I0I	99	95	I0I,5
Fréquence résultats	Ix	3x	7x	4x	3x	Ix	= I9
Ecart à la moyenne (E)	+ 5,5	+ 2,5	+ 0,5	- 0,5	- 2,5	- 6,5	$\Sigma E^2 =$
Carré de l'écart (E^2)	30,25	6,25	0,25	0,25	6,25	42,25	II2,75

L'écart-type s'estime par la formule (Charlot, "Anal. Quant. Minér." I955, p.I0) :

$$s = \sqrt{\frac{\Sigma E^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{II2,75}{I8}} = 2,5$$

s = écart-type d'un dosage
 E^2 = carré de l'écart à la moyenne
 n = nombre de dosages

Pour I9 dosages : Avec N = I8 (degrés de liberté) et une probabilité de 95 %, le facteur t vaut : t = 2,I

Il y a donc 95 % de chances pour que toute nouvelle analyse tombe dans l'intervalle : $X_1 = \bar{X} \pm 2,1 s = I0I,5 \pm 5,25 \gamma$

D'autre part, l'écart-type de la moyenne de I9 mesures vaut :

$$s_m = \frac{2,5}{\sqrt{I9}} = 0,57$$

De cet écart-type nous déduisons qu'il y a 95 % de chances pour que la vraie quantité de Cr+3 soit comprise dans l'intervalle :

$$\bar{X} \pm 2,1 s_m = I0I,5 \pm I,2 \gamma$$

Conclusion :

Sur un dosage de I00 γ de Cr+3 nous pouvons nous attendre à une précision de ± 5 %.

En effectuant 20 mesures pour chaque dosage, la moyenne obtenue comportera une erreur relative maximum de ± I,2 %.

